

# **PARTIALOXIDATIONEN IN ÜBERKRITISCHEM WASSER MIT MOLEKULAREM SAUERSTOFF**

## **Die Reaktionen von Methanol, Methan und Propylen mit und ohne Silberkatalysatoren**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation  
vorgelegt von

Dipl.-Ing. Dirk Bröll  
aus Darmstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Fueß
Tag der Einreichung:	11.12.2000
Tag der mündlichen Prüfung:	05.02.2001

Darmstadt 2001

Diese Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis November 2000 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel, der mir das interessante Thema dieser Arbeit zur selbständigen Bearbeitung überlassen hat und mir in vielen Diskussionen beratend zur Seite stand.

Meinem Kollegen Herrn Dipl.-Ing. Alexander Krämer danke ich für die ausgezeichnete Teamarbeit.

Meinem Kollegen Herrn Dipl.-Ing. Ingo Lappas sei für die Unterstützung bei den Korrosionsuntersuchungen und für seine stetige Diskussionsbereitschaft gedankt.

Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern der Institutswerkstätten, insbesondere den Herren Dipl.-Ing. R. Wendel, H. Jung und Dipl.-Ing. J. Uehlken für die gute Zusammenarbeit bei Konstruktion und Aufbau der Hochdruckanlage.

Herrn Wolfgang Schanz möchte ich für die Probenvorbereitung für die analytische Bestimmung mittels GC-FID und UV-VIS sowie für die Durchführung von AAS-Analysen und Bestimmungen von pH-Werten danken.

Für die Messungen der Dichten und Phasengrenzkurven sowie der Durchführung von Korrosionsuntersuchungen danke ich den Diplomanden und Hauptvertiefungspraktikanten (in alphabetischer Reihenfolge): Dipl.-Ing. Ralf Loschek, Dipl.-Ing. Jörg Ott, Dipl.-Ing. Holger Riep, cand. Ing. Elisabeth Terboven und cand. Ing. Markus Wolf.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders Dr.-Ing. Petra Krammer, Dr.-Ing. Claudia Kaul, Dipl.-Ing. Alfons Drochner, Dipl.-Ing. Joachim Hirth, Dipl.-Ing. Matthias Jung, Dr.-Ing. Torsten Krause und Dipl.-Ing. Thomas Richter danke ich für die immer vorhandene Diskussionsbereitschaft und gute Arbeitsatmosphäre.

Schließlich möchte ich mich beim Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (bmb+f) für die finanzielle Unterstützung (Förderkennzeichen des Projektes: 03D0061A) und bei der BASF AG, Ludwigshafen für die Bereitstellung von Chemikalien und Geräten bedanken.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel, I. Lappas, H. Fueß, *Heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser*, Vortrag anlässlich der Dechema Jahrestagungen am 29.04.1999 in Wiesbaden.

I. Lappas, H. Fueß, D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel, *Charakterisierung von Heterogenkatalysatoren für Partialoxidationen in überkritischem Wasser*, Posterpräsentation bei der 32. Jahrestagung Deutscher Katalytiker vom 17. bis 19.03.1999 in Friedrichroda.

D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Chemie in überkritischem Wasser*, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3180-3196; *Chemistry in Supercritical Water*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *111*, 2998-3014.

I. Lappas, H. Fueß, D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel, *Heterogene Katalyse in überkritischem Wasser: Veränderungen an Metall- und Legierungskatalysatoren während der überkritischen partiellen Methanoxidation*, Posterpräsentation bei der 33. Jahrestagung Deutscher Katalytiker vom 22. bis 24.03.2000 in Weimar.

D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel, I. Lappas, H. Fueß, *Heterogeneously Catalyzed Partial Oxidation of Methane in Supercritical Water*, Posterpräsentation anlässlich dem 5<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids vom 08. bis 12.04.2000 in Atlanta, Georgia, USA.

A. Krämer, D. Bröll, H. Vogel, I. Lappas, H. Fueß, *Heterogeneously Catalyzed Partial Oxidation of Methane in Supercritical Water*, Vortrag anlässlich der AICHE 2000 am 22.05.2000 in Frankfurt/Main.

D. Bröll, A. Krämer, I. Lappas, H. Fueß, H. Vogel, *Heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser*, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, *72*, 377-382; *Heterogeneously Catalyzed Partial Oxidation in Supercritical Water*, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 142-146.

I. Lappas, H. Fueß, D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel, *Heterogenkatalysatoren für den Einsatz in überkritischem Wasser*, Vortrag für die 34. Jahrestagung Deutscher Katalytiker vom 21. bis 23.03.2001 in Weimar.

Für meine Eltern und Anna

# Inhalt

<b>Formelzeichen und Abkürzungen .....</b>	<b>X</b>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>XV</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>3</b>
<b>3 ÜBERKRITISCHE FLUIDE.....</b>	<b>5</b>
3.1 Der überkritische Zustand .....	5
3.2 Anwendungsfelder für überkritische Fluide.....	7
3.3 Reaktionskinetik in überkritischen Fluiden .....	10
3.4 Physikalisch-chemische Eigenschaften von überkritischem Wasser .....	12
3.5 Phasendiagramme und kritische Daten von Mehrkomponentensystemen .....	14
3.6 Bisherige Untersuchungen in überkritischem Wasser zu den geplanten Reaktionen.....	17
3.6.1 Reaktion von Methanol zu Formaldehyd .....	17
3.6.2 Reaktion von Methan zu Methanol bzw. Formaldehyd .....	17
3.6.3 Reaktion von Propylen zu Propylenoxid bzw. 1,2-Propandiol .....	18
<b>4 HETEROGENE KATALYSE .....</b>	<b>19</b>
4.1 Grundlagen.....	19
4.2 Technische Herstellung der gewünschten Zielprodukte.....	23
4.2.1 Formaldehyd .....	23
4.2.2 Methanol .....	25
4.2.3 Propylenoxid und 1,2-Propandiol .....	26
4.3 Silber als Katalysator .....	28
4.3.1 Wechselwirkung mit Sauerstoff.....	28
4.3.2 Adsorption von Wasser .....	30
4.3.3 Adsorption von Methanol .....	31
4.3.4 Adsorption von Methan .....	33
4.3.5 Adsorption von Propylen .....	34
<b>5 REAKTORAUSWAHL UND -AUSLEGUNG.....</b>	<b>35</b>
5.1 Geeigneter Reaktortyp .....	35
5.2 Der Treibstrahlkreislaufreaktor.....	39
5.2.1 Dimensionierung.....	39
5.2.2 Bau .....	44
5.2.3 Durchmischungs- und Verweilzeitverhalten .....	46
5.2.4 Hydrodynamisches Verhalten .....	48
5.2.5 Druckverluste .....	48
5.2.6 Kreislaufverhältnis .....	54

<b>6</b>	<b>HOCHDRUCKANLAGEN</b>	<b>56</b>
6.1	Übersicht der konstruierten und verwendeten Hochdruckanlagen	56
6.2	Kontinuierlich betriebene Hochdruckanlage für heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser	56
6.3	Kontinuierlich betriebene Hochdruckanlage zur Untersuchung von Korrosionserscheinungen in überkritischem Wasser	65
6.4	Anlage zur Bestimmung von Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer Systeme	66
<b>7</b>	<b>VERSUCHSBESCHREIBUNG</b>	<b>68</b>
7.1	Partialoxidationen in überkritischem Wasser	68
7.1.1	Allgemeine Vorgehensweise	68
7.1.2	Vorgehensweise bei der Methanoloxidation	71
7.1.3	Vorgehensweise bei der Methanoxidation	71
7.1.4	Vorgehensweise bei der Propylenoxidation	72
7.1.5	Vorgehensweise bei Verwendung eines Heterogenkatalysators	73
7.2	Korrosionserscheinungen an Metallen in unter- und überkritischem Wasser unter oxidativen Bedingungen	74
7.3	Bestimmung der Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer wäßriger Systeme	75
7.3.1	Dichten	75
7.3.2	Phasengrenzlinien	76
<b>8</b>	<b>ANALYTIK</b>	<b>77</b>
8.1	Übersicht der verwendeten Analysemethoden	77
8.2	IR-Spektroskopie, elektrochemische und magnetomechanische Sauerstoffanalyse	78
8.3	Knallgas-Test	79
8.4	Gaschromatographie	79
8.5	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie	84
8.6	UV-VIS-Spektroskopie	86
8.7	Atomabsorptionsspektrometrie	88
8.8	pH-Wert	88
<b>9</b>	<b>VERSUCHSAUSWERTUNG</b>	<b>89</b>
9.1	Partialoxidationen in überkritischem Wasser	89
9.2	Korrosion	102
9.3	Dichtebestimmungen überkritischer wäßriger Systeme	103
9.4	Fehlerbetrachtung	104

<b>10</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>106</b>
<b>10.1</b>	<b>Übersicht der durchgeführten Versuche .....</b>	<b>106</b>
<b>10.2</b>	<b>Methanol.....</b>	<b>109</b>
10.2.1	Verhalten von Methanol in überkritischem Wasser .....	109
10.2.2	Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren .....	110
10.2.2.1	Variationen in der Feedzusammensetzung .....	111
10.2.2.2	Temperaturvariationen .....	118
10.2.2.3	Druckvariationen.....	120
10.2.3	Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser mit Heterogenkatalysatoren .....	122
10.2.3.1	Versuchsprogramm mit konstanter Temperatur .....	125
10.2.3.2	Versuchsprogramm mit konstantem Stöchiometrieverhältnis .....	133
10.2.4	Diskussion der Ergebnisse .....	145
<b>10.3</b>	<b>Methan .....</b>	<b>153</b>
10.3.1	Verhalten von Methan in überkritischem Wasser .....	153
10.3.2	Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren .....	154
10.3.2.1	Variationen in der Feedzusammensetzung .....	155
10.3.2.2	Temperaturvariationen .....	164
10.3.2.3	Druckvariationen.....	167
10.3.3	Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser mit Heterogenkatalysatoren .....	171
10.3.4	Diskussion der Ergebnisse .....	180
<b>10.4</b>	<b>Propylen.....</b>	<b>186</b>
10.4.1	Verhalten von Propylen in unter- und überkritischem Wasser .....	186
10.4.2	Partialoxidation von Propylen in unter- und überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren.....	187
10.4.2.1	Variationen in der Feedzusammensetzung .....	189
10.4.2.2	Temperaturvariationen .....	194
10.4.2.3	Druckvariationen.....	197
10.4.3	Partialoxidation von Propylen in unter- und überkritischem Wasser mit Heterogenkatalysatoren.....	200
10.4.4	Diskussion der Ergebnisse .....	209
<b>10.5</b>	<b>Korrosion in unter- und überkritischem sauerstoffhaltigem Wasser .....</b>	<b>213</b>
<b>10.6</b>	<b>Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer wäßriger Systeme.....</b>	<b>216</b>
<b>11</b>	<b>AUSBLICK.....</b>	<b>221</b>
<b>12</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>223</b>



## SEPARATER BAND

Formelzeichen und Abkürzungen .....	III
<b>13 ANHANG .....</b>	<b>1</b>
13.1 Verzeichnis der verwendeten Geräte .....	2
13.2 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien.....	5
13.3 Methanol.....	7
13.3.1 Meßreihe 1.1 .....	7
13.3.2 Meßreihe 1.2 .....	9
13.3.3 Meßreihe 1.3 .....	11
13.3.4 Meßreihe 1.4 .....	13
13.3.5 Meßreihe 1.5 .....	15
13.3.6 Meßreihe 1.6 .....	17
13.3.7 Meßreihe 1.7 .....	19
13.3.8 Versuchsprogramme mit Heterogenkatalysatoren bei konstanter Temperatur ( $T = 420\text{ °C}$ ) .....	21
13.3.9 Versuchsprogramme mit Heterogenkatalysatoren bei konstantem Stöchiometrieverhältnis ( $X = 2$ ) .....	39
13.3.10 Aktivierungsvolumina bei den Versuchsprogrammen mit konstanter Temperatur ( $T = 420\text{ °C}$ ) ..	63
13.3.11 Scheinbare Aktivierungsenergien bei den Versuchsprogrammen mit konstantem Stöchiometrieverhältnis ( $X = 2$ ) .....	64
13.3.12 Aktivierungsvolumina bei den Versuchsprogrammen mit konstantem Stöchiometrieverhältnis ( $X = 2$ ) .....	65
13.4 Methan .....	66
13.4.1 Meßreihe 2.1 .....	66
13.4.2 Meßreihe 2.2 .....	68
13.4.3 Meßreihe 2.3 .....	70
13.4.4 Meßreihe 2.4 .....	72
13.4.5 Meßreihe 2.5 .....	74
13.4.6 Meßreihe 2.6 .....	76
13.4.7 Meßreihe 2.7 .....	78
13.4.8 Versuchsprogramme mit Heterogenkatalysatoren .....	80
13.5 Propylen.....	89
13.5.1 Meßreihe 3.1 .....	89
13.5.2 Meßreihe 3.2 .....	94
13.5.3 Meßreihe 3.3 .....	99
13.5.4 Meßreihe 3.4 .....	104
13.5.5 Meßreihe 3.5 .....	106
13.5.6 Meßreihe 3.6 .....	108
13.5.7 Meßreihe 3.7 .....	110
13.5.8 Versuchsprogramme mit Heterogenkatalysatoren .....	112
13.6 Korrosionsuntersuchungen in sauerstoffhaltigem überkritischen Wasser .....	126
13.7 Dichten überkritischer wäßriger Systeme .....	127
13.8 Phasengrenzlinien überkritischer wäßriger Systeme .....	128

## Formelzeichen und Abkürzungen

$2 \cdot X$	Bindungsenergie für 2 Sauerstoffatome an Silber	$\text{kJ mol}^{-1}$
$a$	Düsenabstand	mm
$a$	Länge eines Katalysatorblättchens	m
$A_A$	Querschnittsfläche des Reaktors	$\text{m}^2$
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie	
$A_B$	Bodenabstand	mm
(AcH)	Bezug auf Acetaldehyd	
(AcMe)	Bezug auf Aceton	
$A_D$	Deckelabstand	mm
$A_d$	Düsenquerschnittsfläche	$\text{m}^2$
$A_i$	Durchströmte Fläche im Reaktorelement i	$\text{m}^2$
(AlOH)	Bezug auf Allylalkohol	
$A$	Ausbeute	% ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$A$	Oberfläche	$\text{m}^2$
$A_R$	Querschnittsfläche des Ringspaltes	$\text{m}^2$
(AS)	Bezug auf Ameisensäure	
$A_Z$	Querschnittsfläche des Zulaufrohres	$\text{m}^2$
$b$	Achsenabschnitt	
$b$	Breite eines Katalysatorblättchens	m
$BM$	Bestimmtheitsmaß	
$C$	Kohlenstoffbilanz	%
$c$	Stärke eines Katalysatorblättchens	m
$c$	Metallionenkonzentration	$\mu\text{g mL}^{-1}$
$c_p$	spezifische Wärme	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$d$	Durchmesser der Düsenbohrung	m, mm
$D$	Durchmesser des (Modell)reaktors	m, mm
$D(\text{O}_2)$	Gasphasendissoziationsenergie von $\text{O}_2$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$D_E$	Mittlerer Durchmesser des Einsteckrohres	m, mm
$\bar{d}_p$	mittlerer Partikeldurchmesser des Katalysatorkorns	m
$d_R$	Drahtdurchmesser der Ringronde	m
$D_Z$	Innendurchmesser des Zulaufrohres	m
$E_A$	scheinbare Aktivierungsenergie	$\text{kJ mol}^{-1}$ , $\text{J mol}^{-1}$
$E_A(\text{ads})$	Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_A(\text{D})$	Aktivierungsenergie der Diffusion	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_A(\text{des})$	Aktivierungsenergie der assoziativen Desorption von Sauerstoff	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_A(\text{R})$	Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion	$\text{kJ mol}^{-1}$
EC	elektrochemische Sauerstoffanalytik	
(ED)	Bezug auf 1,2-Ethandiol	

EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis	
(EO)	Bezug auf Ethylenoxid	
$E_{\text{pot}}$	potentielle Energie	$\text{kJ mol}^{-1}$
(ES)	Bezug auf Essigsäure	
ESDIAD	Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution	
$E_{\text{surf}}$	Oberflächenaktivierungsenergie	$\text{J mol}^{-1}$
(EtOH)	Bezug auf Ethanol	
$f$	relative offene Ringrondenfläche	$\text{m}^2 \text{m}^{-2}$
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff(e)	
FID	Flammenionisationsdetektor	
(Fl.)	Bezug auf Flüssigphase	
GAS	Gas-Anti-Solvent Process	
(Gas)	Bezug auf Gasphase	
(ges)	gesamt	
GC	Gaschromatographie, Gaschromatograph	
GIXD	Grazing Incidence X-ray Diffraction	
GSB	Gassammelbehälter	
$h$	hydrostatische Höheneinstellung	$\text{m}$
$H$	Höhe	$\text{mm}$
HDG	Hochdruckgewinde	
$h_{\text{Kat}}$	Höhe der Katalysatorschüttung	$\text{m}$
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie	
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy	
$K$	Gleichgewichtskonstante	
$K_{\text{ads}}$	Gleichgewichtskonstante der Adsorption	
$k/k^*$	dimensionslose Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
KP	kritischer Punkt	
$k_x$	stoffmengenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
$l$	Länge der Düsenbohrung	$\text{m}$
$L_E$	Länge des Einsteckrohres	$\text{mm}$
LEED	Low Energy Electron Diffraction	
$\log(A/A^*)$	dimensionsloser Ordinatenachsenabschnitt im Arrheniusdiagramm	
$m$	Masse	$\text{g}$
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{g min}^{-1}$
$M$	molare Masse	$\text{g mol}^{-1}$
(Mes)	Bezug auf Messung	
$M(\text{Luft})$	molare Masse der Luft	$= 28,95 \text{ g mol}^{-1}$
(MeOH)	Bezug auf Methanol	
MM	magnetomechanische Sauerstoffanalytik	
MS	Massenspektrometer	
$n$	Anzahl der Werte(paare)	

$n$	Stoffmenge	mol
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	mmol min <sup>-1</sup>
n.b.	nicht bestimmbar	
NTp	Normaltemperatur und -druck	
(org)	Bezug auf das organische Edukt	
$p$	(Reaktions)druck	MPa, Pa, mbar
$p^\circ$	Standard-Luftdruck	= 1013 mbar
(PA)	Bezug auf Propionaldehyd	
PAK	Probeaufgabekammer	
(PD)	Bezug auf 1,2-Propandiol	
$pK_W$	negativer dekadischer Logarithmus des Ionenprodukts	
$r$	Abstandskoordinate	
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	
$R$	Kreislaufverhältnis	
$R$	universelle Gaskonstante	= 8,3144 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$r_{\text{chem}}$	Abstand der Teilchen im Zustand der Chemisorption	
$Re$	Reynoldszahl	
REM	Rasterelektronenmikroskopie (Reflection Electron Microscopy)	
RESS	Rapid Expansion of Supercritical Solutions	
$RK$	Reaktionskoordinate	
$r_{\text{phys}}$	Abstand der Teilchen im Zustand der Physisorption	
$RZ$	Raumzeit im Reaktor	L s mol <sup>-1</sup>
$RZA$	Raum-Zeit-Ausbeute	mol h <sup>-1</sup> L <sup>-1</sup>
$s$	Wandstärke des Einsteckrohres	m, mm
$SA$	Standardabweichung	
SCF	Supercritical Fluids	
SCWO	Supercritical Water Oxidation	
SEM	Scanning Electron Microscopy	
SFC	Supercritical Fluid Chromatography	
SFE, SCFE	Supercritical Fluid Extraction	
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy	
$S$	Selektivität	% (mol mol <sup>-1</sup> )
$t$	Zeit	h, s
$T$	(Reaktions)temperatur	°C, K
$T^\circ$	Standard-Temperatur	= 273,15 K; 298,15 K
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy	
TP	Tripelpunkt	°C
TPR	Temperature Program Reaction	
$U$	Umsatz	% (mol mol <sup>-1</sup> )
$u_{\text{aus}}$	Strömungsgeschwindigkeit am Reaktorausgang	m s <sup>-1</sup>
$u_{\text{d}}$	Strömungsgeschwindigkeit in der Düsenbohrung	m s <sup>-1</sup>

$u_{\text{ein}}$	Strömungsgeschwindigkeit am Reaktoreingang	$\text{m s}^{-1}$
UPS	UV Photoelectron Spectroscopy	
$u_{\text{R}}$	Strömungsgeschwindigkeit im leeren Ringspalt des Reaktors	$\text{m s}^{-1}, \text{cm s}^{-1}$
$u_{\text{U}}$	Strömungsgeschwindigkeit nach der Umlenkung	$\text{m s}^{-1}$
$u_{\text{V}}$	Strömungsgeschwindigkeit vor der Verengung des Zulaufrohres	$\text{m s}^{-1}$
UV-VIS	Ultraviolett-Visible-Photometry	
$V$	Volumen	$\text{m}^3, \text{cm}^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{mL min}^{-1}$
$V_{\text{HS}}$	scheinbares Volumen der Hochdruck-Sichtzelle	$\text{m}^3$
$V_{\text{k}}$	kritisches Volumen	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$V_{\text{M}}$	Molvolumen eines idealen Gases	$= 22,414 \text{ L mol}^{-1}$
$V_{\text{R}}$	freies Volumen des Reaktors	$\text{cm}^3$
$V_{\text{R},0}$	freies Volumen des Reaktors ohne Katalysatorschüttung	$= 16 \text{ cm}^3$
$w$	Massenanteil	%
$W$	spezifische Wasserstoffentwicklung	
$w(t/\tau)$	Verweilzeitverteilung	
$x$	Einzelwert, x-Wert	
$X$	Stöchiometrieverhältnis ( $x(\text{org})_0 / x(\text{O}_2)_0$ )	
$x$	Stoffmengenanteil	%
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	
XRD	X-ray Diffraction	
$y$	y-Wert	
$z$	Anzahl der C-Atome	
$\alpha$	partielle Reaktionsordnung des organischen Edukts	
$\beta$	partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff	
$\chi$	spezifische Abtragsrate	$\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$
$\Delta H(\text{ads})$	Adsorptionswärme	$\text{kJ mol}^{-1}, \text{J mol}^{-1}$
$\Delta H(\text{ads})_{\text{chem}}$	isostere Adsorptionswärme von $\text{O}_2$ durch Chemisorption	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H(\text{ads})_{\text{phys}}$	Physisorptionswärme = Physisorptionsbindungsenergie von $\text{O}_2$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta p$	Druckabfall	Pa
$\Delta p_{\text{d}}$	Druckabfall längs der Düse	Pa
$\Delta p_{\text{E}}$	Druckabfall durch Erweiterung zum Treibstrahl	Pa
$\Delta p_{\text{R}}$	Druckverlust bei Strömung durch die Ringronden	Pa
$\Delta p_{\text{U}}$	Druckverlust durch Umlenkung der Strömung	Pa
$\Delta p_{\text{V}}$	Druckabfall durch Verengung des Zulaufrohres vor der Düse	Pa
$\Delta_{\text{R}}G^{\circ}$	Gibbsche Freie Reaktionsenthalpie für den Standardzustand	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{R}}H$	Reaktionsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta V^{\ddagger}$	Aktivierungsvolumen	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}, \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$\Delta V_1^{\ddagger}$	intrinsischer Term des Aktivierungsvolumens	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

$\Delta V_2^\#$	solvensspezifischer Term des Aktivierungsvolumens	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$\varepsilon$	relative statische Dielektrizitätskonstante	
$\varepsilon$	relatives Zwischenkornvolumen	
$\phi$	Volumenanteil	%
$\eta$	dynamische Viskosität	$\text{mPa s}$
$\lambda$	dimensionslose Reibungszahl	
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\nu$	kinematische Viskosität des strömenden Mediums	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	
$\Theta$	Bedeckungsgrad	
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}, \text{g cm}^{-3}, \text{g L}^{-1}$
$\rho(\text{Luft})$	Dichte der Luft bei Standardbedingungen	$= 1,2928 \text{ g L}^{-1}$
$\rho_{p,T}$	Dichte bei den eingestellten Parametern ( $p$ und $T$ )	$\text{kg m}^{-3}$
$\tau$	Verweilzeit im Reaktor	s
$\xi_d$	Widerstandsbeiwert längs der Düse	
$\xi_E$	Widerstandsbeiwert durch Erweiterung zum Treibstrahl	
$\xi_R$	Widerstandsbeiwert bei Strömung durch die Ringronden	
$\xi_U$	Widerstandsbeiwert durch Umlenkung der Strömung	
$\xi_V$	Widerstandsbeiwert für die Verengung des Zulaufrohres vor der Düse	

## Indizes

0 (null)	Kennzeichnung des Reaktorzulaufs
0 (null)	Kennzeichnung für den Ausgangszustand
1	Kennzeichnung für Substanz 1
2	Kennzeichnung für Substanz 2
25	25 °C
A	Kennzeichnung für Substanz A
ads	adsorbiert
i	Kennzeichnung der Substanz i
i	Kennzeichnung für das Reaktorelement i
k	kritisch
Kat	Katalysator
M	Mischung
max	maximal
P	Produkt
P	Partikel

## Zusammenfassung

Das **Ziel** dieser Dissertation bestand in der Aufklärung von Funktionsprinzipien bei der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen und deren Oxigenaten mit molekularem Sauerstoff unter dem Einfluß von überkritischem Wasser (die kritischen Daten von Wasser betragen  $T_k = 374\text{ °C}$  und  $p_k = 22,1\text{ MPa}$ ). Einen ersten Schwerpunkt bildete die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd ohne und mit heterogenen Silberkatalysatoren. Dabei konnten Erkenntnisse über den Reaktionsablauf unter dem Einfluß von überkritischem Wasser gewonnen werden, die mit der technisch etablierten heterogenen Gasphasenreaktion verglichen wurden. Im nächsten Schritt wurden die bisher auf Umsatz- und Selektivitätsverhalten nicht zufriedenstellend verlaufenden Direktoxidationen Methan zu Methanol und Propylen zu Propylenoxid, welches mit Wasser weiter zu 1,2-Propandiol reagiert, untersucht.

**Motivation** für die Durchführung dieser Reaktionen in überkritischem Wasser sind potentielle Vorteile, die sich durch die hier vorliegenden einzigartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften ergeben. Im moderat überkritischen Gebiet werden die Vorteile von Gasphasenreaktionen (hohe Teilchenbeweglichkeit, d. h. schneller Abtransport der Zwischenprodukte von der Katalysatoroberfläche) mit denen von Reaktionen in der Flüssigphase (hohe Teilchendichte, d. h. hohe Raum-Zeit-Ausbeuten) vereinigt. Durch die höhere Wärmekapazität von überkritischem Wasser ( $13,0\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  bei  $400\text{ °C}$  und  $25\text{ MPa}$  im Vergleich zu  $4,2$  bei  $25\text{ °C}$  und  $0,1\text{ MPa}$ ) sind größere Umsätze möglich (geringere Hot-Spot-Probleme). Das Medium Wasser ist geeignet, labile polare Zwischenprodukte (Oxigenate) durch Hydratisierung zu stabilisieren und damit vor weiterer Oxidation zu schützen (Selektivitätssteigerung). Weitere potentielle Vorteile, die das Arbeiten in überkritischem Wasser bietet, sind die Beeinflussbarkeit der Kinetik durch den kinetischen Druckeffekt (Aktivierungsvolumen), eine hohe Löslichkeit von Coke, was das Fouling von Katalysatoroberflächen und Reaktorwänden verringert sowie die geringe Eigenreaktivität von Wasser. Darüber hinaus ist Wasser im Vergleich zu anderen organischen Lösungsmitteln nicht toxisch, weder brennbar noch explosiv, gut verfügbar und umweltneutral.

Zur Durchführung der Experimente wurde eine computergeregelte Hochdruckanlage aufgebaut. Kernstück dieser Anlage ist ein elektrisch beheizbarer **Treibstrahlkreislaufreaktor** ( $V_{R,0} = 16\text{ cm}^3$ ) aus der Nickelbasislegierung Inconel 625<sup>®</sup>, dessen Auslegung ein Schwerpunkt in der Planungs- und Entwicklungsphase darstellte. Dieser für Reaktionen in überkriti-

schem Wasser neuartige Reaktortyp weist ein nahezu gradientenfreies ideales Rührkesselverhalten auf, was durch Bestimmung des Verweilzeitverhaltens und des Kreislaufverhältnisses bestätigt werden konnte. Die **Hochdruckanlage** gestattet Parametervariationen bis 500 °C und 40 MPa. Es sind Feedmassenströme bis etwa  $200 \text{ g min}^{-1}$  ( $12 \text{ kg h}^{-1}$ ) bzw. Verweilzeiten von ca. 0,5 bis 60 s einstellbar. Sie ist universell für Reaktionen in überkritischen Wasser einsetzbar und zur Förderung und Komprimierung von Flüssigkeiten, Gasen sowie Flüssiggasen geeignet. Die Regelung erfolgt über einen Personalcomputer mit einer programmierbaren Software zur Prozeßsteuerung, so daß sich die Anlage leicht auf die zu untersuchende Reaktion im gewünschten Parameterraum optimieren läßt. Mit einer Vielzahl an eingebauten Sicherheitseinrichtungen wird ein gefahrloser Betrieb gewährleistet.

Die **quantitative Analyse** der gasförmigen und flüssigen Reaktoraussträge erfolgte online mittels Infrarotspektroskopie, elektrochemischer und magnetomechanischer Sauerstoffanalytik sowie offline via Gaschromatographie, Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie, UV-VIS-Spektroskopie und Atomabsorptionsspektrometrie. Die eingesetzten Geräte und benötigten Analysemethoden wurden vorab für die zu untersuchenden Reaktionen aufgebaut, erweitert bzw. entwickelt.

Ein geeigneter **Heterogenkatalysator** muß neben einer selektivitäts- und aktivitätssteigernden Wirkung weitestgehend unempfindlich gegenüber dem korrosiven Einfluß von überkritischem Wasser vor allem bei oxidativen Reaktionsbedingungen sein. Ein solches Material ist **Silber**, das auch für Partialoxidationen in der Gasphase verwendet wird (z. B. bei der Formaldehyd- und Ethylenoxidherstellung). Es wurde in Form von Blechstücken, als Granulat und in geträgerter Form eingesetzt. Des weiteren fanden Blechstücke einer Gold-Silber-Legierung und auch die als Reaktormaterial verwendete Nickelbasislegierung Inconel 625<sup>®</sup> in Form von Spänen Verwendung. Eine katalytische Wirkung von Inconel 625<sup>®</sup> konnte bei den Untersuchungen zur Partialoxidation von Methanol nachgewiesen werden.

Die Partialoxidationen von Methanol, Methan und Propylen in überkritischem Wasser wurden ohne Heterogenkatalysatoren in jeweils sieben **Meßreihen** untersucht. Variiert wurden Stöchiometrie, Temperatur, Druck und Feedmassenstrom bzw. Verweilzeit. Um die Einflüsse der eingesetzten Heterogenkatalysatoren optimal vergleichen zu können, wurden feste **Versuchsprogramme** verwendet. Neben der Beschreibung von Selektivitäts-, Umsatz-, Ausbeute- bzw. Raum-Zeit-Ausbeute-Verläufen in Abhängigkeit der einzelnen Parameter



konnten mit den Ergebnissen dieser Versuchsreihen und –programme Reaktionsordnungen, Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina bestimmt werden (wegen der Überlagerungsmöglichkeit mit Adsorptionswärmen und Reaktionsenthalpien infolge vorgelagerter Gleichgewichte werden keine „wahren“ sondern „scheinbare Aktivierungsenergien“ ermittelt). Damit und mit dem Vergleich zu Veröffentlichungen anderer Autoren zu diesen Themengebieten (Reaktionen in überkritischer Phase und in der Gasphase), konnte ein Einblick in den Reaktionsablauf bei Partialoxidationen in überkritischem Wasser mit und ohne Heterogenkatalysatoren erlangt werden.

Die Partialoxidation von **Methanol** in überkritischem Wasser führt zu den Produkten Formaldehyd, Ameisensäure, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und 1,2-Ethandiol. Eine hohe Selektivität an Formaldehyd ( $> 50 \text{ \% (mol mol}^{-1}\text{)}$ ) wird bei milden Bedingungen (niedrige Temperatur, kurze Verweilzeit, Methanol im Überschuß und geringe Feedkonzentration) erhalten. 1,2-Ethandiol, dessen Selektivität (maximal  $20 \text{ \% (mol mol}^{-1}\text{)}$ ) mit steigendem Druck erhöht wird, wurde bislang nicht als Produkt bei der Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser beschrieben.

**Methan**, bei dessen Partialoxidation in überkritischem Wasser die selektive Bildung von Methanol im Vordergrund stand, ist als symmetrisches Molekül für eine Reaktion schwerer zu aktivieren als Methanol und Propylen. Die erhaltenen Partialoxidationsprodukte Methanol und Formaldehyd, die bei milden Reaktionsbedingungen bevorzugt gebildet werden (addierte Selektivitäten bis zu  $80 \text{ \% (mol mol}^{-1}\text{)}$ ), werden bei drastischeren Reaktionsparametern (hohe Temperatur, hoher Druck, lange Verweilzeit und hohe Sauerstoffdosierung) zu den Totaloxidationsprodukten CO und CO<sub>2</sub> weiteroxidiert.

Untersuchungen zur Partialoxidation von **Propylen** fanden auch zusätzlich im unterkritischen Bereich ( $T \geq 300 \text{ °C}$  und  $p \geq 20 \text{ MPa}$ ) statt. In begleitenden Untersuchungen in einer neukonstruierten Hochdruck-Sichtzelle konnte eine homogene Reaktionsmischung für diese Reaktionsparameter festgestellt werden. Aufgrund der hohen Reaktivität von Propylen (eine Doppelbindung und drei acide Wasserstoffatome) wird eine Vielzahl an Produkten gebildet. Der eindosierte Sauerstoff wird meistens vollständig umgesetzt. Als Hauptprodukte entstehen 1,2-Propandiol, Acetaldehyd und CO. Die wichtigsten Nebenprodukte sind Formaldehyd, CO<sub>2</sub>, Methanol sowie Kohlenwasserstoffe. Auch Polymerisationsprodukte konnten detektiert werden. Die Selektivität zum gewünschten Zielprodukt 1,2-Propandiol ist bei der niedrigsten

verwendeten Temperatureinstellung von 300 °C am größten (45 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ )). Mit der konstruierten Hochdruckanlage werden bei dieser einstufigen Prozeßführung Raum-Zeit-Ausbeuten an 1,2-Propandiol gleicher Größenordnung wie bei der industriellen Produktion erzielt.

Dominierenden **Einfluß auf die Selektivitätsverteilung** haben bei allen drei untersuchten Reaktionen die Temperatur, das Stöchiometrieverhältnis und der verwendete Feedmassenstrom bzw. die Verweilzeit im Reaktor. Während bei niedrigen Temperaturen bevorzugt Partialoxidaionsprodukte gebildet werden, findet bei einer Temperatursteigerung im Allgemeinen eine vermehrte Bildung der Totaloxidaionsprodukte CO und CO<sub>2</sub> statt. Maximale Selektivitäten der gewünschten Produkte werden bei unterstöchiometrischem Einsatz von Sauerstoff bei Stöchiometrieverhältnissen (eindosiertes organisches Edukt zu eindosiertem Sauerstoff) erhalten, die je nach den eingestellten anderen Reaktionsparametern zwischen 5 und 20 liegen. Eine kurze Verweilzeit bzw. ein hoher Feedmassenstrom ist im Allgemeinen für hohe Selektivitäten an Partialoxidaionsprodukten förderlich. Darüber hinaus läßt sich die Selektivitätsverteilung durch eine geeignete Feedkonzentration und Druckeinstellung noch weiter optimieren. Für sämtliche Reaktionen besteht eine Selektivität-Umsatz-Problematik, d. h. hohe Selektivitäten für die gewünschten Zielprodukte (Formaldehyd, Methanol und 1,2-Propandiol) werden nur bei geringen Umsätzen des jeweiligen eingesetzten Edukts erhalten.

Eine **Aktivierung** von Methanol und Propylen auf der Katalysator- und Reaktorwandoberfläche ist aufgrund des ermittelten Größenbereiches der scheinbaren Aktivierungsenergien ( $4...111 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $-25...78 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und dem Vergleich mit Ergebnissen analoger heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen wahrscheinlich. Mit steigendem Wasseranteil nimmt die scheinbare Aktivierungsenergie zu, was als eine Abnahme des Anteils einer heterogen initiierten Aktivierung zu deuten ist. Bei der Partialoxidation von Methan ist neben der thermischen Aktivierung in fluider Phase ebenfalls eine metallische Aktivierung wie bei der Gasphasenreaktion denkbar. Dies legen wiederum die ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien bei Verwendung der eingesetzten Katalysatoren ( $168...222 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) im Vergleich zur Reaktion ohne Heterogenkatalysator ( $254 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) nahe. Die Aktivierungsenergien sind bei dieser Reaktion von der erhaltenen Selektivitätsverteilung abhängig. Mit steigendem Anteil an Totaloxidaionsprodukten nimmt die scheinbare Aktivierungsenergie zu. Einfluß auf die Aktivierung nimmt darüber hinaus die Strömung im Reaktor, was durch die Abhängigkeit

der scheinbaren Aktivierungsenergie vom Feedmassenstrom belegbar ist. Des weiteren werden bei allen Untersuchungen stets negative Aktivierungsvolumina erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit durch eine Druckerhöhung steigerbar. Im Allgemeinen ergeben sich die für Reaktionen in überkritischem Wasser typisch hohen Betragswerte (bis zu  $3000 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Die ermittelten meist nicht ganzzahligen Reaktionsordnungen deuten auf komplizierte Reaktionsmechanismen hin.

Während der Exposition in überkritischem Wasser findet eine **Korrosion** der Reaktorwand und des Katalysators statt, die bei niedrigen Temperaturen und hohen eindosierten Sauerstoffanteilen verstärkt auftritt. Dies konnte auch durch Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der verwendeten Blechkatalysatoren in sauerstoffhaltigem überkritischem Wasser in einer kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage bestätigt werden. Dennoch zeigen das Reaktormaterial Inconel 625<sup>®</sup> und die Silberblechkatalysatoren für Reaktionen in überkritischem Wasser eine technisch ausreichende Beständigkeit.

In bestimmten Reaktionsparameter-Bereichen schneidet **Silber als Katalysator** zur Erzielung einer hohen Selektivität des gewünschten Zielprodukts günstig ab. Im Allgemeinen wird jedoch durch den Einsatz eines Heterogenkatalysators die Verschiebung des Selektivitätsspektrums in Richtung der Totaloxidaionsprodukte begünstigt. Nicht trennbar infolge des hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses des Treibstrahlkreislaufreaktors ist der **heterogen katalytische Einfluß des Wandmaterials** vom Einfluß der eingesetzten Heterogenkatalysatoren. Bei einer Überführung vom Labormaßstab in eine Pilotanlage (Scale-Up) ist zu beachten, daß der Einfluß der Reaktorwand in den Hintergrund tritt.

# 1 Einleitung

Die Bereitschaft, überkritische Fluide in der chemischen Technik zu nutzen, wuchs erst zu Beginn der achtziger Jahre. Es entstanden technische Verfahren mit Kohlendioxid als überkritischem Medium (Entkoffeinierung und Hopfenextraktion). Weitere technische Anwendungsmöglichkeiten für die besonderen Lösungsmittleigenschaften der überkritischen Fluide sind z. B. die überkritische Fluidchromatographie und die Erzeugung von Mikropartikeln mit einstellbaren Korngrößenverteilungen.<sup>[1, 2]</sup>

Überkritisches Wasser hat als Reaktionsmedium seit etwa zehn Jahren an Bedeutung gewonnen.<sup>[3]</sup> In erster Linie ist dies auf neue Zielvorgaben in der Abwasserreinigung zurückzuführen. Biologisch schwer abbaubare Stoffe können durch die überkritische Naßoxidation in weniger toxische und leichter abbaubare Substanzen umgewandelt werden.<sup>[4]</sup> Seit diesem Zeitpunkt ist das allgemeine Interesse, die besonderen  $pVT$ -abhängigen physikalischen Eigenschaften von überkritischem Wasser zu nutzen, deutlich gestiegen. Erst in jüngster Zeit ist auch das Synthesepotential, welches die Chemie in überkritischem Wasser bietet, in das Blickfeld des Chemikers geraten.

Viele technisch relevante Synthesen sind mit dem Selektivität-Umsatz-Problem behaftet, d. h. ausgehend von den Edukten und den Produkten führen Reaktionswege auch zu unerwünschten Nebenprodukten (Reaktionsnetzwerke). Reaktionen, die mit nahezu 100 % Ausbeute ablaufen, sind selten. Wichtige Hilfsmittel diese Reaktionsnetzwerke auf das gewünschte Produkt hin zu optimieren, sind neben den klassischen Prozeßparametern Temperatur, Druck und Konzentration normalerweise Katalysatoren. Eine zusätzliche Optimierungsmöglichkeit, die jeder präparativ arbeitende Chemiker gerne benutzt, ist die Wahl des Reaktionsmediums, also des Lösungsmittels. Allerdings ist ein Lösungsmittelwechsel in der Verfahrensentwicklung mit einem sehr großen Aufwand verbunden, da die gesamte Aufarbeitung geändert werden muß.

Ein wesentlicher Vorteil der Chemie in überkritischem Wasser ist die Möglichkeit, ohne Lösungsmittelwechsel die Eigenschaften des Reaktionsmediums Wasser allein durch Änderung von Druck und Temperatur in weiten Bereichen einzustellen und die Reaktion so zu optimieren. Besonders deutlich ist dies am Verlauf der relativen statischen Dielektrizitätskonstanten und des  $pK_W$ -Wertes als Funktion von Temperatur und Druck zu sehen, zwei

Stoffdaten, die die Polarität und die Säure-Base-Katalyseeigenschaften von Wasser charakterisieren. Weiterhin kann die Kinetik der Reaktion im überkritischen Gebiet durch Variation des Drucks (kinetischer Druckeffekt) stark beeinflusst werden. Viele organische unpolare Stoffe (z. B. Cyclohexan) und Gase (z. B. Sauerstoff) sind zudem gut in überkritischem Wasser löslich, so daß Stofftransporthemmungen durch Phasengrenzen entfallen. Die geschilderten Möglichkeiten basieren letztendlich auf der Fähigkeit von Wasser, über Wasserstoffbrückenbindungen eine einzigartige räumliche Struktur auszubilden. Änderungen dieser Struktur führen zu großen Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften.<sup>[5-7]</sup>

Zusammengefaßt verfügt überkritisches Wasser über ein hohes Potential bei der Optimierung chemischer Synthesen. Die erforderlichen hohen Temperaturen und Drücke - die kritischen Daten von Wasser betragen 374,2 °C und 22,1 MPa - bedingen allerdings hohe spezifische Investitionen. Weiterhin tritt bei der Verwendung von herkömmlichen Reaktormaterialien eine starke Korrosion auf, so daß die Suche nach korrosionsbeständigen Reaktor- und auch Katalysatormaterialien eine wichtige Forschungsaufgabe darstellt. Auch besteht im überkritischen Druck- und Temperaturbereich ein Defizit an thermodynamischen Stoffdaten für wäßrige Mehrstoffsysteme, die für die korrekte kinetische Beschreibung einer Reaktion unentbehrlich sind. Daher darf die angewandte Forschung auf dem Gebiet der Chemie in überkritischem Wasser nicht auf die Synthesechemie allein beschränkt bleiben, sondern muß die materialwissenschaftlichen und thermodynamischen Aspekte mit einbeziehen.

## 2 Aufgabenstellung

Die technische Anwendung der Chemie in überkritischem Wasser befindet sich heute immer noch in der Erprobungsphase. Die meisten Projekte beschäftigen sich mit der Zerstörung von schwer abbaubaren und toxischen Abfallstoffen (besonders halogenierten Kohlenwasserstoffen). Die gezielte Synthese chemischer Verbindungen unter dem Einfluß von überkritischem Wasser nimmt jedoch allmählich an Bedeutung zu. Dabei wird meistens in reinem Wasser oder unter Zusatz von homogenen Katalysatoren wie Säuren oder Basen gearbeitet. Das Gebiet der heterogen katalysierten Reaktionen in überkritischem Wasser ist hingegen noch nicht erschlossen. Da Heterogenkatalysatoren für den Großteil der im chemischen Betrieb ablaufenden Prozesse benötigt werden, ist die Erschließung dieses Gebietes im Hinblick auf bisher noch nicht technisch realisierte oder zu verbessernde Reaktionen sinnvoll.

Die Reaktionsklasse der Partialoxidationen von Kohlenwasserstoffen und deren Oxigenaten bietet für einige Reaktionen noch ein erhebliches Verbesserungspotential. Während die Partialoxidationen von Methanol zu Formaldehyd und Ethylen zu Ethylenoxid am Silberkontakt mit sehr hohen Selektivitäten und Ausbeuten technisch gut realisiert sind, gelingt die selektive Direktoxidation von Methan zu Methanol oder Formaldehyd sowie von Propylen zu Propylenoxid bisher noch nicht.

Es war Ziel dieser Arbeit das Potential für Partialoxidationen in überkritischem Wasser zunächst anhand der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd zu erforschen und mit der technisch in der Gasphase ablaufenden und mechanistisch sehr gut verstandenen Reaktion zu vergleichen. Es sollten hierbei Vorstellungen über die Aktivierung von Sauerstoff unter dem Einfluß von überkritischem Wasser ohne und mit Silberkatalysatoren bei einer möglichst großen Parametervariation (Temperatur, Druck, Reaktantenkonzentration, etc.) erarbeitet werden. Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen sollten anschließend die bisher im Hinblick auf Umsatz, Ausbeute und Selektivität nicht zufriedenstellend verlaufenden Direktoxidationen: Methan zu Methanol/Formaldehyd und Propylen zu Propylenoxid (welches mit Wasser weiter zu 1,2-Propandiol (Propylenglykol) reagiert) in überkritischem Wasser untersucht werden.

Die Durchführung dieses Vorhabens beinhaltet die folgenden Arbeitsschwerpunkte:

- Literaturrecherche mit den Themenschwerpunkten: Reaktionstechnik der relevanten Reaktionen, Chemische Kinetik und Thermodynamik in überkritischem Wasser, Heterogene Gasphasenkatalyse am Silberkontakt sowie Analyse der eingesetzten und zu erwartenden Substanzen.
- Entwicklung und Konstruktion eines geeigneten Reaktors für Reaktionen in überkritischem Wasser ohne und mit Verwendung eines Heterogenkatalysators.
- Aufbau und Inbetriebnahme einer kontinuierlich arbeitenden Hochdruckanlage für Reaktionen in überkritischem Wasser mit Betriebsbedingungen bis 500 °C und 40 MPa sowie Förder- und Komprimiermöglichkeiten für Flüssigkeiten, Gase und Flüssiggase.
- Entwicklung und Aufbau geeigneter Analysenverfahren für die eingesetzten Edukte und zu erwartenden Produkte.
- Untersuchungen zur Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser ohne und mit heterogenen Silberkatalysatoren und darauf aufbauend analoge Untersuchungen zu den Partialoxidationen von Methan und Propylen.
- Untersuchung der als Katalysatoren verwendeten Metalle hinsichtlich ihrer Korrosionsstabilität in einem vorhandenen kontinuierlich durchströmten Autoklaven in überkritischem Wasser unter oxidativen Bedingungen.
- Neukonstruktion einer Hochdruck-Sichtzellenanlage mit anschließender Bestimmung der Dichten sowie Phasengrenzlinien der verwendeten Edukte und erhaltenen flüssigen Hauptprodukte im binären Gemisch mit Wasser.

Auf die Charakterisierung der eingesetzten heterogenen Silberkatalysatoren wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen. Diese Auswertungen finden sich in der Dissertation von Lappas.<sup>[8]</sup> Weitere Untersuchungen zu den Partialoxidationen der genannten Edukte sind mit Kupferkatalysatoren in der Dissertation von Krämer zu finden.<sup>[9]</sup> Des weiteren wurden diese Reaktionen im Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (Pfinztal/Berghausen) in überkritischem Kohlendioxid untersucht.

## 3 Überkritische Fluide

### 3.1 Der überkritische Zustand

Werden Flüssigkeiten und Gase unter Druck erhitzt, so geraten sie oberhalb ihrer jeweiligen kritischen Temperatur und ihres kritischen Drucks in den sogenannten überkritischen Zustand und werden als überkritische Fluide (engl. Supercritical Fluids, SCF) bezeichnet (s. Abb. 3-1). Zur Erläuterung stelle man sich einen evakuierten Behälter vor, der etwa zur Hälfte mit einer Flüssigkeit gefüllt und luftdicht verschlossen ist. Bei Umgebungstemperatur bildet sich zwischen Dampf und Flüssigkeit ein dynamisches Gleichgewicht aus, wobei ebenso viele Moleküle aus dem Dampfraum in die Flüssigkeit zurückwandern wie umgekehrt Moleküle aus der Flüssigkeit in den Dampfraum übertreten. Die Flüssigkeit steht somit unter ihrem eigenen Dampfdruck.

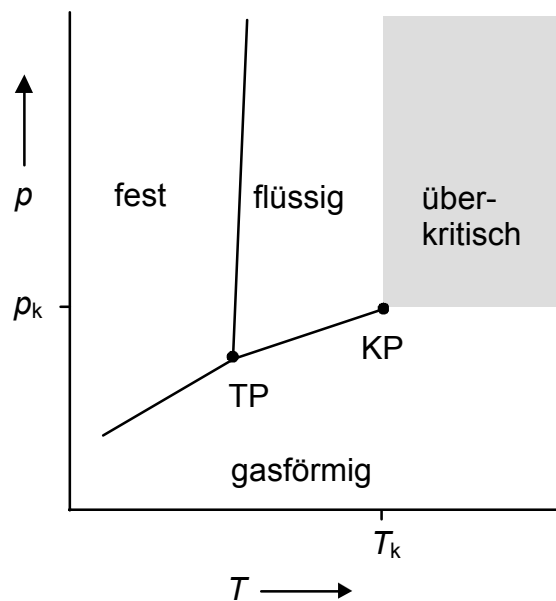


Abb. 3-1:  $p$ - $T$ -Diagramm einer Reinsubstanz (schematisch). TP: Tripelpunkt, KP: kritischer Punkt,  $p_k$ : kritischer Druck,  $T_k$ : kritische Temperatur.

Wird die Flüssigkeit erwärmt, so wandern vermehrt Moleküle aus der Flüssigkeit in den Dampfraum, die Dichte des Dampfes nimmt zu, während die Dichte der Flüssigkeit gleichzeitig sinkt. Schließlich wird bei weiterem Erhitzen ein Punkt erreicht, an dem die Dichte des Dampfes ebenso groß ist wie die Dichte der Flüssigkeit, so daß zwischen Dampf und Flüssigkeit kein Unterschied mehr besteht und der Flüssigkeitsmeniskus verschwindet. Diese Tempe-



ratur wird kritische Temperatur  $T_k$  genannt; der dazugehörige Druck kritischer Druck  $p_k$ , die hierbei vorhandene Dichte kritische Dichte  $\rho_k$  und das Volumen, das ein Mol des betreffenden Stoffs bei der kritischen Temperatur einnimmt, kritisches Volumen  $V_k$ . Die kritischen Daten einiger Reinstoffe sind in Tabelle 3-1 aufgeführt.<sup>[10]</sup> Oberhalb der kritischen Temperatur läßt sich ein Gas auch unter Anwendung stärkster Drücke nicht mehr verflüssigen. Im überkritischen Zustand zeichnen sich überkritische Fluide gegenüber Flüssigkeiten nicht nur durch ihre geringe Dichte, viel niedrigere Viskosität und viel höhere Diffusionskoeffizienten aus, sondern vor allem durch ihr hervorragendes Lösungsvermögen. Des weiteren ist vorteilhaft, daß das Lösungsmittel durch Reduzieren des Drucks einfach entfernt werden kann.

**Tabelle 3-1: Kritische Daten einiger Reinsubstanzen<sup>[10]</sup>**

Substanz	$T_k / ^\circ\text{C}$	$p_k / \text{MPa}$	$\rho_k / \text{kg L}^{-1}$	$V_k / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Wasserstoff	– 240,2	1,29	0,031	64
Stickstoff	– 147,0	3,39	0,312	90
Sauerstoff	– 118,6	5,04	0,436	73
Methan	– 82,8	4,60	0,162	99
Kohlendioxid	+ 31,0	7,38	0,469	94
Propylen	+ 91,8	4,60	0,233	181
Ammoniak	+ 132,4	11,35	0,235	73
Methanol	+ 239,5	8,09	0,272	118
Wasser	+ 374,2	22,12	0,315	57

## 3.2 Anwendungsfelder für überkritische Fluide

Die besonderen Eigenschaften überkritischer Fluide wie flüssigkeitsähnliche Dichte, gasähnliche Transporteigenschaften und großes Lösungsvermögen wurden in der Vergangenheit eingehend untersucht und haben zur Entwicklung innovativer Technologien geführt.

Insbesondere in der Lebens- und Genußmittelindustrie hat die eingeschränkte Verwendung von organischen Lösungsmitteln (z. B. Methylenchlorid, Toluol) zu einem verstärkten Einsatz von komprimiertem, physiologisch unbedenklichem überkritischem Kohlendioxid als Extraktionsmittel geführt. Als Beispiele seien die Koffeinextraktion aus Kaffee und die Extraktion von Hopfenbitterstoffen und Riechstoffen genannt. Diese überkritische Fluidextraktion (engl. Supercritical Fluid Extraction, SFE oder SCFE) ist nicht nur auf die Produktion von rückstandsfreien Nahrungs- und Genußmitteln beschränkt, sondern ist vielseitig als Alternativverfahren einsetzbar. Untersucht wurden die Extraktion von pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen, die Extraktion von Insektiziden, das Recycling von Lösungsmitteln, die Aufbereitung von Alt- und Speiseölen, die Reaktivierung von Heterogenkatalysatoren und die Veredlung von Erdöl, Kohle und Koks.<sup>[11]</sup>

In der Umwelttechnik ist der Einsatz überkritischer Fluide von besonderem Interesse, da sie ein hohes Lösungsvermögen für umweltrelevante organische Stoffe besitzen und deshalb zur Abtrennung und Umwandlung dieser Stoffe geeignet sind. Schadstoffe können zu unbedenklichen Substanzen oxidiert werden. Solche Totaloxidationen finden mit Wasser zum Teil auch schon bei unterkritischen Bedingungen statt (Naßoxidation).<sup>[12, 13]</sup> Bei überkritischen Bedingungen hat sich die überkritische Wasseroxidation (engl. Supercritical Water Oxidation, SCWO) etabliert.<sup>[14-19]</sup> Diese eröffnet eine Reihe von möglichen Anwendungen, wie etwa die Behandlung von Prozeß- oder Deponiesickerwässern der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie die Aufbereitung von Elektronikschrott.<sup>[20]</sup>

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist die Reinigung mit überkritischen Fluiden als eine Alternative zur konventionellen FCKW-Reinigung oder zu Waschverfahren mit wäßrigen Emulsionen, die zu Abwasserproblemen führen. Überkritische Fluide eignen sich auch als mobile Phasen in der sogenannten überkritischen Fluid Chromatographie (engl. Supercritical Fluid Chromatographie, SFC).

Neben diesen Beispielen ist heute eine Vielzahl von realisierten und potentiellen Anwendungsfeldern sichtbar, in denen das überkritische Fluid als Lösungsmittel zur Abtrennung oder Abscheidung organischer Verbindungen verwendet wird. Dabei wird im wesentlichen das durch den Druck veränderliche Lösungsvermögen für organische Substanzen genutzt. Beispiele sind Verfahren zur Abscheidung von Produkten aus der pharmazeutischen Industrie in Form feinsten Partikel oder auch Techniken zur Färbung von synthetischen Textilien und Garnen. Durch das Aufbringen der Farbstoffe auf die Fasern mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid wird der üblicherweise sehr hohe Wasserbedarf konventioneller Färbeprozesse und die damit verbundene aufwendige Abwasserbehandlung drastisch reduziert. Zum Lösen und anschließenden Fällern von Partikeln mit einstellbaren Korngrößenverteilungen haben sich die Verfahren RESS (engl. Rapid Expansion of Supercritical Solutions) und GAS (engl. Gas-Anti-Solvent Process) technisch etabliert.<sup>[2, 21]</sup> Weitere Möglichkeiten der Oberflächenbehandlung unter Einsatz von überkritischen Fluiden bestehen im Beschichten und Imprägnieren von Werkstoffen.

Überkritische Fluide können wegen ihrer besonderen Eigenschaften auch als Reaktionsmedium eingesetzt werden und können deshalb in vielen Prozessen umweltproblematische, organische Lösungsmittel ersetzen. In reaktionstechnischer Hinsicht ist insbesondere die Wahl eines geeigneten Reaktionsmediums zur Erhöhung von Umsatz und Selektivität sowie zur Integration von Reaktion und Produktabtrennung von Bedeutung. Als besonderer Vorteil bei einer Reaktion in überkritischen Fluiden erweist sich, vor allem aus sicherheitstechnischer Sicht, die hohe Raum-Zeit-Ausbeute, die es erlaubt, kompakte Anlagen zu bauen. Durch geringe Druck- und damit Dichteänderungen werden andere physikalische, makroskopische Größen so maßgeblich verändert, daß Reaktionsraten und Selektivitäten erhöht werden können.<sup>[22, 23]</sup> Ein potentieller Anwendungsbereich ist auch bei der Herstellung von Polymeren zu sehen, der sich auch mit der Fraktionierung der gebildeten Polymere kombinieren läßt.

Ein weitaus komplexeres Anwendungsfeld eröffnen die katalysierten Reaktionen. Beispiele sind klassische Reaktionen wie Hydrierungen, Isomerisierungen, Partialoxidationen aber auch Enzymreaktionen, die in der Biotechnologie Anwendung finden. Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe sind mit überkritischem Wasser in weiten Bereichen mischbar,<sup>[24-26]</sup> so daß Oxidationsreaktionen in einer homogenen Phase durchführbar sind. Für die Oxidationen von Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan, Methanol, Ethanol und Ammoniak im Temperaturintervall zwischen 400 und 650 °C und Drücken um 24 MPa konnte ein Gasphasenoxida-

tionsmodell mit einem freien Radikalmechanismus verwendet werden.<sup>[27]</sup> Wasser im überkritischen Zustand ist eine sehr reaktive Substanz, die eine ganze Reihe chemischer Reaktionen ermöglicht, welche sonst nur in Gegenwart starker Säuren oder Basen ablaufen. Dabei handelt es sich um Reaktionen, die für Synthesen,<sup>[28, 29]</sup> die Wiederverwertung von Abfallstoffen oder die Veredlung von Biomasse<sup>[30, 31]</sup> genutzt werden können. Überblicke der Chemie in und mit überkritischem Wasser sind bei Savage et al.<sup>[32]</sup> sowie Subramaniam und McHugh<sup>[22]</sup> zu finden.

Überkritische Fluide lassen sich als Reaktionsmedium oder auch gleichzeitig als Reaktionspartner<sup>[4, 33-39]</sup> in vielen Prozessen vorteilhaft einsetzen, wenn infolge einer Änderung bei bestehenden Verfahren durch neue Produktanforderungen oder den gesetzlichen Rahmenbedingungen die Suche nach Alternativverfahren notwendig wird. In Abbildung 3-2 sind realisierte und potentielle Anwendungsfelder überkritischer Fluide zusammengefaßt.<sup>[11]</sup>

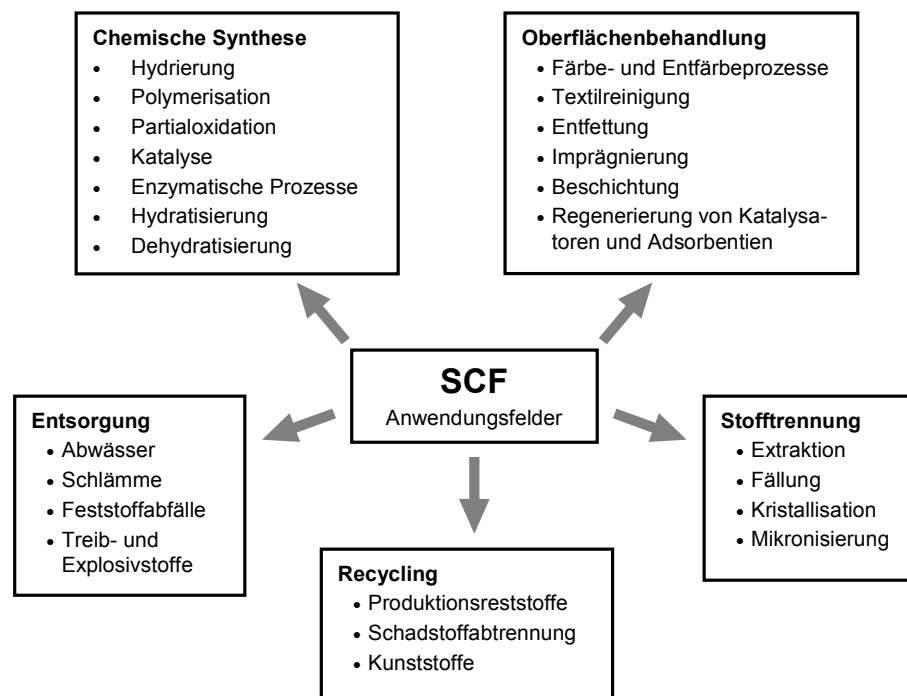


Abb. 3-2: Realisierte und potentielle Anwendungsfelder für überkritische Fluide.<sup>[11]</sup>

### 3.3 Reaktionskinetik in überkritischen Fluiden

Wegen der hohen Kompressibilität überkritischer Fluide kommt dem Druck bei der Durchführung chemischer Reaktionen in diesen Fluiden eine besondere Bedeutung zu. Außer durch die Prozeßparameter Temperatur und Konzentration kann die Geschwindigkeitskonstante  $k_x$  einer Reaktion durch den Druck stark beeinflußt werden. Es gilt die in Gleichung (3-1) wiedergegebene Beziehung,<sup>[40]</sup> wobei  $\Delta V^\ddagger$  das sogenannte molare Aktivierungsvolumen ist, welches als Differenz zwischen dem Molvolumen des aktivierten Komplexes und den Molvolumina der Edukte gedeutet werden kann:

$$\left( \frac{\partial \ln k_x}{\partial p} \right)_{T, x_i} = \frac{-\Delta V^\ddagger}{R T} \quad (3-1)$$

$k_x$	=	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Bezug auf Stoffmengeneinheiten)
$p$	=	Druck in Pa
$\Delta V^\ddagger$	=	Aktivierungsvolumen in $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$R$	=	universelle Gaskonstante ( $8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$T$	=	absolute Temperatur in K

Diese physikalisch-chemische Interpretation des Aktivierungsvolumens ist jedoch vor allem bei komplexen Reaktionen und bei Reaktionen in überkritischem Wasser mit Vorsicht zu genießen;  $\Delta V^\ddagger$  sollte hier nur als rein formaler Anpassungsparameter zur quantitativen Beschreibung der Druckabhängigkeit aufgefaßt werden. Da bei überkritischen Reaktionen der Absolutbetrag von  $\Delta V^\ddagger$  oft hoch ist, können hier beachtliche Variationen der Geschwindigkeitskonstanten erzielt werden. Das Aktivierungsvolumen wird üblicherweise in zwei Terme aufgeteilt (Gl. (3-2)).<sup>[41]</sup> Im ersten Term  $\Delta V_1^\ddagger$  drückt sich der Unterschied in der Molekülgröße von Edukten und Übergangszustand aus (intrinsischer oder reaktionsspezifischer Term). Der zweite Term  $\Delta V_2^\ddagger$  liefert Informationen über die Wechselwirkungen zwischen Reaktant- und Solvensmolekülen (extrinsischer oder solvensspezifischer Term).

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_1^\ddagger + \Delta V_2^\ddagger \quad (3-2)$$

Bei gewöhnlichen Lösungen sind beide Terme etwa gleich groß, wohingegen in überkritischen Fluiden meist der zweite Term dominiert und damit die Druckabhängigkeit die Kinetik

bestimmt. Der intrinsische Anteil am Aktivierungsvolumen liegt in der Größenordnung von etwa  $\pm 30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .<sup>[42]</sup> Von den solvensspezifischen Wechselwirkungen und den ungewöhnlichen Lösungseigenschaften werden Reaktionen in überkritischen Fluiden maßgeblich beeinflusst.

Wie in gewöhnlichen Fluiden sind auch in überkritischen Fluiden die physikalischen Eigenschaften in der Nachbarschaft eines gelösten Teilchens grundsätzlich verschieden vom Durchschnittswert der Lösung, was als „Clustering“ oder „Käfigeffekt“ beschrieben wird. Diese in überkritischen Fluiden in der Nähe des kritischen Punktes verstärkt auftretende Clusterbildung bedeutet eine lokale Dichteerhöhung, wobei die beteiligten Clustermoleküle im dynamischen Gleichgewicht mit den Lösungsmittelmolekülen stehen. Auch eine lokale Dichteverminderung um gelöste Teilchen ist möglich.<sup>[43]</sup> Dieses Verhalten kann sich reaktionskinetisch unterschiedlich bemerkbar machen und muß mit Hilfe der Theorie der Kollisionen in Lösungen im Einzelfall diskutiert werden.<sup>[44]</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeit diffusionskontrollierter Reaktionen kann in überkritischer Phase wegen der verminderten Viskosität und der damit verbundenen erhöhten Diffusion der Reaktanten vergrößert werden. Doch es können auch Diffusionsbarrieren durch den Käfigeffekt aufgebaut werden.<sup>[32]</sup>

Methanolkoleküle wirken nur schwach attraktiv, was bei der Wechselwirkung mit Wassermolekülen bei überkritischen Bedingungen nur zu einer sehr kleinen Anzahl an überschüssigen Wassermolekülen um ein Methanolkolekül führen wird. Da auch die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen im überkritischen Zustand auf etwa ein Drittel absinkt, wird hier eine Clusterbildung von Wassermolekülen die Reaktion kaum beeinflussen.<sup>[45]</sup> Für Methan, Propylen und Sauerstoff ist ein schwach repulsives Verhalten der gelösten Teilchen in überkritischem Wasser zu erwarten.<sup>[10, 46, 47]</sup>

Beeinflusst wird die Geschwindigkeit einer Reaktion auch durch die Zerfallswahrscheinlichkeit des aktivierten Komplexes (Energietransfer vom aktivierten Komplex auf das Reaktionsmedium). Überkritische Fluide zeichnen sich durch eine hohe Beweglichkeit der Teilchen (hohe Reaktionsgeschwindigkeit) und zugleich eine hohe Dichte aus, so daß dieser Energietransfer begünstigt wird.<sup>[48]</sup> Im überkritischen Zustand sind die Wassermoleküle nach quantenmechanischen Berechnungen an der Brechung und Bildung von chemischen Bindungen beteiligt, indem sie Aktivierungsenergien signifikant erniedrigen.<sup>[41]</sup> Insbesondere kann die

Aggregation von Wassermolekülen zu komplexen Molekülen mit vielen energetisch besetzten Freiheitsgraden führen, deren Energie dem aktivierten Komplex zur Verfügung steht.<sup>[49]</sup>

Interessant im Hinblick auf die Beeinflussung chemischer Reaktionen in überkritischem Wasser ist die Wirkungsweise eines Cosolvens. Mit diesem kann die Löslichkeit eines Stoffes beträchtlich erhöht werden, insbesondere wenn starke Wasserstoffbrückenbindungen oder Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen möglich sind. Die Löslichkeit der zu lösenden Substanz kann durch die verstärkten molekularen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Teilchen um den Faktor 10 bis 100 erhöht werden.<sup>[43]</sup>

### 3.4 Physikalisch-chemische Eigenschaften von überkritischem Wasser

Wasser ist das bedeutendste Lösungsmittel in der Natur. Es ist billig, gut verfügbar und weder toxisch noch brennbar. Im überkritischen Zustand hat es beachtenswerte Eigenschaften als Reaktionsmedium und -partner. In Tabelle 3-2 sind wichtige physikalisch-chemische Daten von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt.<sup>[50, 51]</sup> Die **Dichte  $\rho$**  von überkritischem Wasser kann durch Druck- und Temperaturvariation kontinuierlich und ohne Phasenübergang von hohen (flüssigkeitsähnlichen) zu niedrigen (gasähnlichen) Werten verändert werden.

**Tabelle 3-2: Physikalisch-chemische Größen von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.**<sup>[50, 51]</sup>

	„normales“ Wasser	unterkritisches Wasser	überkritisches Wasser		überhitzter Dampf
$T / ^\circ\text{C}$	25	250	400	400	400
$p / \text{MPa}$	0,1	5	25	50	0,1
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	0,997	0,80	0,17	0,58	0,0003
$\epsilon$	78,5	27,1	5,9	10,5	1
$\text{p}K_{\text{W}}$	14,0	11,2	19,4	11,9	-
$c_p / \text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	4,22	4,86	13,0	6,8	2,1
$\eta / \text{mPa s}$	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02
$\lambda / \text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	608	620	160	438	55

Die **relative statische Dielektrizitätskonstante**  $\epsilon$  sinkt von 78,5 bei 25 °C auf einen Wert von ca. 6 am kritischen Punkt,<sup>[39, 41, 52-55]</sup> worin das unterschiedliche Lösungsverhalten von überkritischem Wasser und Wasser im Normalzustand deutlich wird. Der Grund für diesen relativ niedrigen Wert der Dielektrizitätskonstante ist die dichte- und temperaturbedingt verminderte Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[45]</sup> Bei hoher Dichte können Substanzen mit ionischer Bindung (z. B. KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH), bei niedriger Dichte unpolare organische Substanzen (z. B. Cyclohexan) und Gase (z. B. Sauerstoff) gelöst werden. Im zweiten Fall verhält sich überkritisches Wasser somit wie ein nichtwäßriges Lösungsmittel.

Die **spezifische Wärmekapazität**  $c_p$  nimmt im überkritischen Bereich sehr hohe Werte an (z. B. 29,2 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei 400 °C und 29 MPa),<sup>[41, 56-58]</sup> so daß  $c_p$  in einem weit größeren Bereich durch Druck und Temperatur kontinuierlich verändert werden kann, als dies unterhalb des kritischen Bereiches möglich ist. Dies könnte bei stark exothermen Reaktionen, wie Partialoxidationen die Hot-Spot-Problematik vermindern.

Das **Ionenprodukt des Wassers**  $K_W$  ist stark von Dichte und Temperatur abhängig,<sup>[41, 54, 59-62]</sup> so daß diese Eigenschaft zur Optimierung von Säure-Base-katalysierten Reaktionen verwendet werden kann. Bei  $pK_W$ -Werten  $\leq 14$  ist Wasser eher ein geeignetes Medium für heterolytische, bei  $pK_W \geq 14$  eines für homolytische Reaktionen.<sup>[63]</sup> Der Übergang heterolytisch/homolytisch ist jedoch fließend.

Mit steigender Temperatur fällt die **dynamische Viskosität**  $\eta$  bei hoher Dichte (Impulstransport durch Stöße) und steigt bei niedriger Dichte (Impulstransport durch Translation).<sup>[41, 52, 64-66]</sup> Bei moderater überkritischer Temperatur und hoher Dichte ist  $\eta$  nur ein Zehntel bis ein Zwanzigstel so groß wie unter normalen Bedingungen.<sup>[41]</sup> Dies läßt insbesondere bei heterogen katalysierten Reaktionen, bei denen die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit oft durch den Stofftransport zu und von den aktiven Zentren limitiert ist, Vorteile bezüglich Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute erwarten.

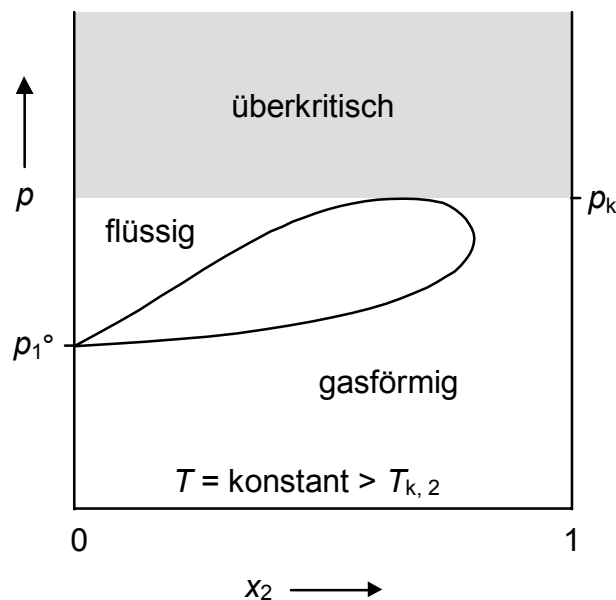
Die Identifizierung eines physikalischen Effektes als Ursache für das Ablufen einer bestimmten chemischen Reaktion in überkritischem Wasser ist kompliziert, da sämtliche physikalischen Eigenschaften stark temperatur- und druckabhängig sind. Außerdem kann Wasser auch als reagierende Komponente und als Katalysator auftreten.<sup>[36, 37, 67]</sup> Thermodynamische Stoffdaten für reines Wasser sind in einem weiten Druck- und Temperaturbereich



verfügbar.<sup>[68, 69]</sup> Aber abgesehen von wenigen untersuchten binären Systemen fehlen oft entsprechende Daten für wäßrige Mehrstoffsysteme. Hierbei sind besonders die fehlenden druck- und temperaturabhängigen spezifischen Volumina hervorzuheben, mit denen Verweilzeiten in kontinuierlich betriebenen Reaktoren genau ermittelt werden können. Solche Daten sind nur mit großem experimentellem Aufwand zugänglich.

### 3.5 Phasendiagramme und kritische Daten von Mehrkomponentensystemen

Das Phasendiagramm einer reinen Substanz ist einfach und übersichtlich. Der Stoff befindet sich im überkritischen Zustand, wenn Temperatur und Druck höher sind als seine kritischen Daten (s. Abb. 3-1). Bei binären Mischungen erweitert sich das Phasendiagramm um einen Freiheitsgrad, die Konzentration. Eine einfache binäre Mischung (zusammenhängende kritische Kurve) bei konstanter Temperatur mit einer überkritischen Komponente ist für alle Drücke überkritisch, die höher sind als der kritische Druck der Mischung. Hier ist demzufolge der kritische Druck die obere Grenze des zweiphasigen Gebietes (s. Abb. 3-3).<sup>[70]</sup>



**Abb. 3-3:**  $p$ - $x$ -Diagramm einer einfachen binären Mischung mit der überkritischen Komponente 2 (schematisch);  $p_1^\circ$ : Dampfdruck der Komponente 1,  $x_2$ : Stoffmengenanteil der Komponente 2,  $p_k$ : kritischer Druck,  $T_{k,2}$ : kritische Temperatur der Komponente 2.

Die Phasendiagramme binärer Systeme können nach Van Konynenburg und Scott<sup>[71]</sup> in sechs Grundtypen unterteilt werden. Bei Mischungen mit noch mehr Komponenten, wie sie bei chemischen Reaktionen selbst in einfachsten Fällen auftreten, sind die Phasendiagramme so komplex, daß sie nicht mit endlichem Aufwand bestimmt werden können. Es wurden bereits Versuche unternommen, solche komplexe Mischungen mit Hilfe von Zustandsgleichungen zu berechnen.<sup>[72, 73]</sup> Erschwerend kommt noch hinzu, daß es sich um reagierende Systeme handelt, deren Zusammensetzung sich zeitlich ändert. Die mischphasenthermodynamische Beschreibung dieser reagierenden überkritischen Systeme ist ein ungelöstes Problem. Dies mag ein Grund neben vielen anderen sein, daß sich die technische Anwendung der überkritischen Fluide in der Vergangenheit vor allem auf Trennprozesse beschränkte (z. B. SCFE). Bei diesen Prozessen finden keine Stoffänderungen statt, die Phasendiagramme sind somit experimentell zugänglich und damit mathematisch beschreibbar, was eine sichere Überführung vom Labor- in den technischen Maßstab möglich macht.

Da überkritisches Wasser als Lösungsmittel und Reaktionsmedium bislang eine untergeordnete Rolle spielte, liegen nur wenige systematische Untersuchungen über das Phasenverhalten und die Dichten von Mischungen mit organischen Substanzen vor.<sup>[74, 75]</sup> Diese Daten sind aber zur Untersuchung der Reaktionskinetik und zur Auslegung von technischen Anlagen unerlässlich.

Wasser (mit der Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden) und Sauerstoff können intensive Wechselwirkungen mit anderen Molekülen ausüben. Solche Wechselwirkungen sind in den zum Teil einfachen Mischungsformeln mit arithmetischen oder potenzierenden Mittelungen der kritischen Größen  $T_k$ ,  $p_k$ ,  $V_k$ , und  $\rho_k$  der Mischungskomponenten nicht enthalten. Die meisten Berechnungsmethoden sind deshalb begrenzt auf Gemische von Kohlenwasserstoffen oder Gemische von Kohlenwasserstoffen mit CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S oder „permanenten Gasen“. <sup>[10, 76]</sup> Für Gemische mit Wasser oder Sauerstoff als Komponente sind diese einfachen Relationen nicht brauchbar. Hier hilft nur das Experiment.

Experimentell sind unter anderem die binären Systeme Wasserstoff,<sup>[77]</sup> Methan,<sup>[77-79]</sup> Ethan,<sup>[78, 80, 81]</sup> Propan,<sup>[77]</sup> Butan,<sup>[77, 80, 81]</sup> Pentan,<sup>[77]</sup> Hexan,<sup>[77]</sup> Propylen,<sup>[78]</sup> Kohlendioxid,<sup>[78, 81]</sup> Sauerstoff,<sup>[77]</sup> Stickstoff<sup>[78]</sup> und Argon<sup>[77, 78]</sup> jeweils mit Wasser untersucht worden. Dabei fällt die kritische Temperatur des binären Gemisches ausgehend von der kritischen Temperatur des Wassers. Der kritische Druck steigt hingegen an. Für CO<sub>2</sub> im binären

Gemisch mit einem Kohlenwasserstoff steigen vergleichsweise nicht nur der kritische Druck sondern auch die kritische Temperatur.<sup>[82]</sup> Dieses unterschiedliche Verhalten ist damit zu erklären, daß die kritische Temperatur von Wasser hoch ( $T_k(\text{H}_2\text{O}) = 374\text{ °C}$ ) und die von Kohlendioxid niedrig ist ( $T_k(\text{CO}_2) = 31\text{ °C}$ ).

Die Erniedrigung der kritischen Temperatur durch Zugabe von Methan, Sauerstoff oder Argon ist bei gleichen Molanteilen bis etwa 10 mol-% ähnlich und beträgt etwa  $-0,5\text{ K mol}^{-1}$ . In der Reihe Wasserstoff, Methan, Ethan, Propan, Butan wird die Abnahme der kritischen Temperatur pro mol-% organische Substanz mit zunehmender Moleküllänge größer. Für das binäre System Ethan/Wasser ergibt sich bis 10 mol-% Ethan eine Änderung der kritischen Temperatur von  $-1,1\text{ K mol}^{-1}$ .<sup>[80, 81]</sup> Der entsprechende Wert für Propan beträgt  $-1,76\text{ K mol}^{-1}$ .<sup>[77]</sup> Propylen verhält sich qualitativ wie Propan und ist mit Kohlendioxid und Xenon vergleichbar.<sup>[78]</sup>

Der kritische Druck für binäre Gemische von Wasser mit nichtpolaren Gasen steigt ausgehend vom kritischen Druck von Wasser an.<sup>[54]</sup> Dies trifft auch für alle oben aufgeführten Gase zu.

Über kritische Volumina existieren nur wenige Meßwerte. Eine Zugabe von Sauerstoff, Wasserstoff oder Methan zu Wasser erniedrigt das kritische Volumen im Vergleich zu dem von reinem Wasser. Die Änderung des spezifischen Volumens der Mischung ist hierbei für Methan und Sauerstoff gering und beträgt bis jeweils 10 mol-% etwa  $-0,2\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ .<sup>[77, 79]</sup> ( $V_k(\text{H}_2\text{O}) = 57,1\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ ). Für Wasserstoff beträgt dieser Wert  $-0,44\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ .<sup>[77]</sup>

Zur Berechnung von Dichten komplexer Mischungen im unter- und überkritischen Bereich gibt es keine allgemein anwendbaren mathematischen Modelle. Zwar haben sich bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts verschiedene allgemeine Gleichungen etabliert, die die Dichte von Flüssigkeiten unter hohem Druck beschreiben,<sup>[83, 84]</sup> jedoch beschränkt sich deren Gültigkeit meist nur auf reine Stoffe und auf niedrige Temperaturen.

## 3.6 Bisherige Untersuchungen in überkritischem Wasser zu den geplanten Reaktionen

### 3.6.1 Reaktion von Methanol zu Formaldehyd

Zur selektiven Umwandlung von Methanol in Formaldehyd in überkritischem Wasser finden sich in der Literatur nur wenige Angaben. Rice et al. untersuchten diese Reaktion mittels in situ Raman Spektroskopie.<sup>[85]</sup> Verwendet wurde ein Strömungsrohrreaktor aus dem Material Inconel 625<sup>®</sup> mit einem Reaktorvolumen von 65 cm<sup>3</sup>. Die Meßstelle der Formaldehydbestimmung wurde längs des Strömungsrohres variiert. Es wurde bei einem konstanten Druck von 24,1 MPa und Temperaturen zwischen 440 und 500 °C gearbeitet. Die Verweilzeiten lagen zwischen 0,1 und 83 s; der Wasseranteil bei 97 % (mol mol<sup>-1</sup>). Molekularer Sauerstoff wurde durch Zerfall von Wasserstoffperoxid für die Reaktion bereitgestellt. Die maximale ermittelte Selektivität von Formaldehyd beträgt 46,6 % bei einem Methanolumsatz von 41 %.

Mehrere Arbeitsgruppen beschäftigen sich darüber hinaus mit der Totaloxidation von Methanol in überkritischem Wasser.<sup>[86, 87, 89-91]</sup> Dabei wurde eine Verbrennungsreaktion analog der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion festgestellt<sup>[89, 90]</sup> und ein freier Radikalmechanismus für diese Reaktion vorgeschlagen.<sup>[86, 91]</sup> Die in der Literatur veröffentlichten kinetischen Daten werden mit den eigenen bei der Diskussion der Ergebnisse (s. Kap. 10) verglichen.

### 3.6.2 Reaktion von Methan zu Methanol bzw. Formaldehyd

Außer in Strömungsrohrreaktoren<sup>[92-94]</sup> wurde die Reaktion von Methan zu Methanol bzw. Formaldehyd in überkritischem Wasser mit Batchreaktoren<sup>[95-98]</sup> und auch mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator untersucht.<sup>[92, 95]</sup> Mit diesem Katalysator erscheint eine maximale Selektivität von Methanol bis 40 % bei einem Methanumsatz von ca. 10 % möglich. Ohne diesen Katalysator wurde im diskontinuierlichen Versuch eine maximale Methanolselektivität von 22 % erzielt.<sup>[98]</sup> Im Rahmen von Versuchen zur Totaloxidation von Methan konnten Umsätze bis zu 70 % erreicht werden.<sup>[94]</sup>

Im Vordergrund der Versuche ohne Katalysatoren lag die Ermittlung einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für den Zerfall von Methan (Reaktionsordnung, Arrheniuskonstante, Aktivierungsenergie) und die Zusammenstellung von Elementarreaktionsstufen.<sup>[94, 99]</sup> Die in der Literatur veröffentlichten kinetischen Daten werden auch hier mit den eigenen bei der Diskussion der Ergebnisse (s. Kap. 10) verglichen.

Institutseigene Voruntersuchungen zur Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser führten neben dem gewünschten Produkt Methanol vorwiegend zu den Totaloxidationsprodukten CO und CO<sub>2</sub>.<sup>[100]</sup> Bei niedriger Temperatur und kurzen Verweilzeiten wurden zusätzlich geringfügig Formaldehyd und Ameisensäure gebildet. Diese Versuche wurden in einem Strömungsrohrreaktor mit einem Volumen von 49,5 cm<sup>3</sup>, bei Temperaturen von 380, 400 und 420 °C und Drücken von 30 und 35 MPa durchgeführt. Die Verweilzeiten lagen zwischen 17 und 85 s. Die Konzentration an Methan im Feed betrug 5,6 % (mol mol<sup>-1</sup>); die von Sauerstoff lag um den Faktor 10 niedriger. Der Umsatz von Methan und Sauerstoff stieg vor allem mit steigender Temperatur, aber auch mit steigender Verweilzeit und steigendem Druck an. Bei Erhöhung der Temperatur vergrößerte sich die Selektivität zu Methanol leicht, der Druck- und Verweilzeiteinfluß führte hingegen zu keinem interpretierbaren Trend. Die erzielten Methanolselektivitäten lagen um 25 %. Hauptprodukt war jedoch CO<sub>2</sub>, dessen Selektivität (meistens > 50 %) bei Temperaturerhöhung abnahm, wohingegen die von CO anstieg.

### 3.6.3 Reaktion von Propylen zu Propylenoxid bzw. 1,2-Propandiol

In der Literatur finden sich keine Angaben über die Reaktion von Propylen zu Propylenoxid bzw. 1,2-Propandiol (Propylenglykol) in überkritischem Wasser. Diese Reaktion wurde allerdings schon in überkritischem Kohlendioxid unter Zusatz von Wasser und Luft als Oxidationsmittel untersucht.<sup>[101]</sup> Mit dem besten Katalysatorsystem (CuI/Cu<sub>2</sub>O/MnO<sub>2</sub> und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial) wurde bei 140 °C und 13,8 MPa eine Selektivität zu 1,2-Propandiol von 95 % erzielt.

## 4 Heterogene Katalyse

### 4.1 Grundlagen

Der Begriff Katalyse beschreibt die Erscheinung, daß die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch die Gegenwart eines Stoffes (des Katalysators) beeinflusst wird, der im erhaltenen Produkt nicht auftritt. Der Einfluß eines Katalysators (Kat) läßt sich beispielhaft anhand der Reaktion zweier Edukte A und B zu den Produkten C und D gemäß den Gleichungen (4-1) bis (4-4) zeigen.<sup>[44]</sup>



$$r_1 = k_1 [A] \cdot [B] \cdot [\text{Kat}] \quad (4-2)$$

$$r_{-1} = k_{-1} [C] \cdot [D] \cdot [\text{Kat}] \quad (4-3)$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (4-4)$$

Der Katalysator erscheint zwar in den kinetischen Gleichungen für Hin- (Gl. (4-2)) und Rückreaktion (Gl. (4-3)), tritt aber in der Gleichung für die Gleichgewichtskonstante  $K$  (Gl. (4-4)) nicht auf. Für die Gleichgewichtskonstante gilt die in Gleichung (4-5) dargestellte thermodynamische Beziehung, wobei  $\Delta_R G^\circ$  die Gibbssche Freie Reaktionsenthalpie für den Standardzustand ( $p = 1013 \text{ mbar}$ ) ist:

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K_T \quad (4-5)$$

$\Delta_R G^\circ$  ist für eine katalysierte und unkatalysierte Reaktion gleich. Eine Reaktion, die thermodynamisch nicht möglich ist, kann auch durch einen Katalysator nicht ausgelöst werden. Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion durch Erniedrigung der Aktivierungsenergie; er kann lediglich die Geschwindigkeit, mit der sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt, beeinflussen.

Oft genügt bereits eine kleine Menge eines Katalysators, um eine große Menge der reagierenden Substanz(en) umzusetzen. Wenn ein Edukt auf unterschiedlichen Reaktionswegen zu unterschiedlichen Produkten reagieren kann, so besteht bei Verwendung eines Katalysators die Möglichkeit, den Weg der Reaktion zu beeinflussen. Zum Beispiel wird bei der Reaktion eines CO/H<sub>2</sub>-Gemisches in Gegenwart von Nickel Methan erhalten, an Kobalt- oder Eisenkatalysatoren bilden sich Kohlenwasserstoffe und an Zink/Chrom- oder Kupfer/Chrom-Katalysatoren entsteht Methanol.<sup>[102]</sup>

Es wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden. Bei der homogenen Katalyse gehört der Katalysator der gleichen Phase an wie das Reaktionssystem; bei der heterogenen Katalyse liegt der Katalysator im allgemeinen als Feststoff vor, d. h. die Reaktanten (flüssig oder gasförmig) und der Katalysator sind einander berührende, jedoch verschiedene Phasen.

Im Fall der heterogenen Katalyse erfolgt die Reaktion an der Oberfläche des Katalysators. Dabei werden die Edukte bei der Adsorption an der Katalysatoroberfläche in einen aktivierten Zustand versetzt. Ein tieferer Einblick in die Struktur und Wirkungsweise von Katalysatoren wird heute mit einer Vielzahl von physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden erhalten, wie z. B.: Elektronenspektroskopien (z. B. XPS (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy) und UPS (engl. UV Photoelectron Spectroscopy)), Ionenspektroskopien (z. B. SIMS (engl. Secondary Ion Mass Spectroscopy)), Schwingungsspektroskopien (z. B. IR und Raman), Beugungsmethoden (z. B. XRD (engl. X-ray Diffraction) und LEED (engl. Low Energy Electron Diffraction)), mikroskopische Methoden (z. B. REM (engl. Reflection Electron Microscopy) und SEM (engl. Scanning Electron Microscopy)) und temperaturprogrammierte Techniken (z. B. TPR (engl. Temperature Program Reaction)).<sup>[103, 104]</sup> Mit Hilfe dieser und anderer Methoden lassen sich Aussagen machen über chemische Zusammensetzung, Oberflächenstruktur, chemische Bindung adsorbierter Spezies, Porenstruktur, Porenradien, Porenvolumen, Partikelgröße und die Verteilung einer katalytisch aktiven Komponente auf einem Träger.

Der Chemisorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche wird eine besondere Bedeutung zugemessen.<sup>[105]</sup> Die an der Oberfläche befindlichen aktiven Zentren sind auf freie Valenzen oder Elektronendefekte zurückzuführen. Beispielsweise gibt es beim kubisch flächenzentrierten Gitter in den Einkristalloberflächen (111), (100), (110) nur 9, 8 bzw. 7 nächste Nachbarn

statt 12 wie im Festkörper.<sup>[106]</sup> Quantenmechanische Berechnungen können darüber hinaus Aufschluß über die Bindungsverhältnisse geben. Auch muß ein Molekül, um leicht aktiviert zu werden, in geeigneter „passender“ Weise am Katalysator adsorbiert sein (geometrischer Faktor). Die katalytische Aktivierung ist von Elektronenübergängen begleitet. Bei der Bindungsaktivierung spielen antibindende Zustände des Adsorbats eine dominierende Rolle.<sup>[107]</sup>

Die Geschwindigkeit einer heterogen katalysierten Reaktion hängt auch von der Konzentration der Edukte an der Katalysatoroberfläche ab. Der chemischen Reaktion ist der Transport der reagierenden Komponente z. B. aus der Gasphase an die Katalysatoroberfläche vorgeschaltet. Die Reaktion kann hierdurch beeinflußt werden, wenn die Geschwindigkeit des Stofftransports deutlich kleiner ist als die der chemischen Reaktion. Bei porösen Katalysatoren schließt sich dem geschilderten Stoffübergang noch die Diffusion in die Poren des Kontakts an. In der Pore hat ein Molekül die Möglichkeit, den Diffusionsvorgang fortzusetzen oder beim Auftreten auf die Wand eine chemische Reaktion einzugehen.

Am Katalysator sind somit Transport- und Reaktionsprozesse voneinander zu unterscheiden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dabei durch die folgenden Einzelschritte limitiert werden:

1. Konvektiver Transport der Edukte an die Katalysatoroberfläche.
2. Diffusion der Edukte durch die unmittelbar an der Katalysatoroberfläche vorhandene Grenzschicht.
3. Porendiffusion der Edukte im Katalysator.
4. Adsorption (Chemisorption) der Edukte an der Katalysatoroberfläche.
5. Oberflächenreaktion.
6. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche.
7. Porendiffusion der Produkte im Katalysator.
8. Diffusion der Produkte durch die unmittelbar an der Katalysatoroberfläche vorhandene Grenzschicht.
9. Konvektiver Transport der Produkte von der Katalysatoroberfläche.

Der limitierende Schritt ist aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $\ln k = f(1/T)$  erkennbar (s. Abb. 4-1). Im Fall A ist die Oberflächenreaktion der langsamste Schritt, die Diffusionsvorgänge erfolgen schnell. Die Aktivierungsenergie der heterogen katalysierten Reaktion liegt in der Größenordnung von  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Fall B ist die Porendiffusion nicht mehr schnell genug im Vergleich zur Oberflächenreaktion. Hier



kontrolliert die Porendiffusion das reaktive Geschehen. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  ist unabhängig von der Reaktionsordnung.<sup>[108, 109]</sup> Für sie gilt die in Gleichung (4-6) dargestellte Beziehung:

$$E_A = \frac{E_A(D) + E_A(R)}{2} \approx \frac{E_A(R)}{2} \quad (4-6)$$

$E_A(D)$  = Aktivierungsenergie der Diffusion in  $\text{kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0$ )

$E_A(R)$  = Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion in  $\text{kJ mol}^{-1}$

Im Fall C ist die chemische Reaktion so schnell, daß sämtliche Eduktmoleküle sofort an der Oberfläche abreagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nur durch die Diffusionsbarriere der unmittelbar an der Katalysatoroberfläche vorhandenen Grenzschicht begrenzt. Die Aktivierungsenergie ist sehr niedrig, nahezu Null.

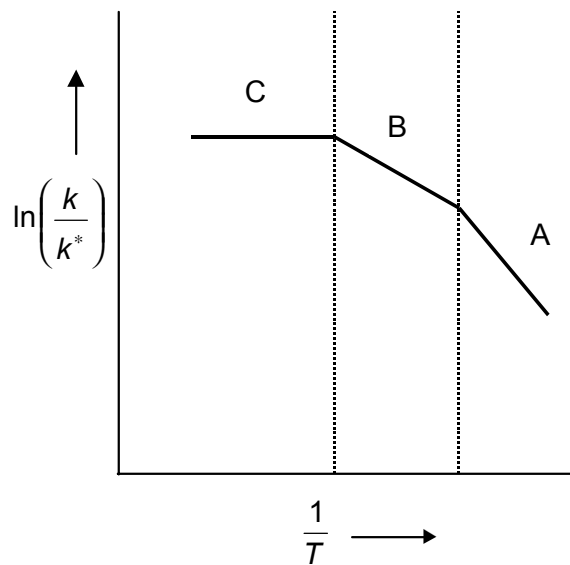


Abb. 4-1: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Erläuterungen s. Text.

Die meisten technischen Katalysatoren sind Misch- oder Mehrstoffkatalysatoren, d. h. neben der katalytisch wirksamen Substanz enthalten sie noch weitere Zusätze. Bei solchen Zusätzen kann es sich beispielsweise um sogenannte Promotoren handeln, welche die Katalysatorwirkung verstärken. Zusätze sind auch oberflächenreiche Trägersubstanzen, auf die eine katalytisch wirksame Schicht aufgebracht wird (Trägerkatalysatoren) oder sie verhindern eine Sinterung mit einer damit verbundenen Verkleinerung der Oberfläche (strukturelle Verstär-

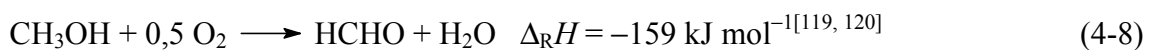
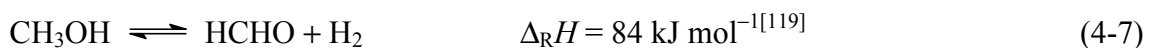
ker). Geeignete Katalysatorträger sind z. B. Aktivkohle, Kieselgur, Bentonite, Kaolin, Kieselgel, Alumosilikate, Aluminiumoxid, Ionenaustauscher oder Zeolithe.

Bestimmte Stoffe können die Wirkung eines Katalysators abschwächen, indem sie z. B. durch bevorzugte Adsorption die Oberfläche blockieren und damit eine Vergiftung des Katalysators bewirken.<sup>[110-112]</sup> Solche Katalysatorgifte sind z. B. Kohlenmonoxid, Schwefel- und Arsenverbindungen sowie teerartige Ablagerungen (sogenanntes Coke).<sup>[113]</sup> In manchen Fällen kann der Katalysator mit speziellen Verfahren regeneriert werden.

## 4.2 Technische Herstellung der gewünschten Zielprodukte

### 4.2.1 Formaldehyd

Formaldehyd wird aus Methanol nach zwei unterschiedlichen Verfahren hergestellt.<sup>[114-116]</sup> Beim 1. Verfahren wird Methanol mit einer unterstöchiometrischen Menge an Sauerstoff (in Form von Luft) in Gegenwart von Silberkatalysatoren und Wasserdampf bei 680 bis 720 °C oxidiert. Die Reaktion findet oberhalb des explosionsfähigen Bereichs statt. Der Silberkatalysator ist in kristalliner Form oder als Netz in einer wenigen Zentimeter dicken Schicht im Reaktor angeordnet. Der Wasserzusatz erhöht den Methanolumsatz und verzögert die schnelle Sinterung des Silbers, die zur Desaktivierung des Katalysators führt. Außerdem wird die Kohlenstoffabscheidung auf der Silberoberfläche vermindert. Die Lebensdauer des Katalysators beträgt zwei bis vier Monate.<sup>[115]</sup> Der verbrauchte Katalysator kann leicht elektrolytisch regeneriert werden. Methanol reagiert zum einen zu etwa 45 % in einer endothermen Dehydrierungsreaktion (Gl. (4-7)).<sup>[117]</sup> Die Gleichgewichtskonstante liegt hierbei in der Größenordnung von  $K \approx 1$ .<sup>[118]</sup> Zum anderen findet zu etwa 55 % eine exotherme Oxidehydrierungsreaktion statt (Gl. (4-8)). Hier liegt das Gleichgewicht weit auf der rechten Seite.<sup>[118]</sup>



Nach der Reaktion ist eine rasche Abkühlung der Reaktionsgase unter 300 °C wesentlich, um den Zerfall von Formaldehyd zu vermeiden.<sup>[118, 120]</sup> Nach mehreren Absorptionstufen mit Wasser im Gegenstrom wird eine 37 bis 42 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Formaldehydlösung erhalten, die durch nicht umgesetztes Methanol stabilisiert ist. Die Ausbeute an Formaldehyd beträgt mehr als 92 %, die Selektivität erreicht über 98 %.

Beim 2. Verfahren erfolgt die Methanoloxidation mit Luftüberschuß bei 350 bis 400 °C. Als Katalysator wird ein modifiziertes Eisen-Molybdän-Oxid-Gemisch verwendet, das unter kontrollierten Bedingungen in die katalytisch aktive Verbindung Eisen(III)-molybdat ( $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ) übergeht.<sup>[121]</sup> Die Lebensdauer des Katalysators ist durch die mechanische Festigkeit der Pellets bestimmt und beträgt etwa zwei Jahre. Bei diesem Verfahren verläuft die Formaldehydbildung praktisch nur nach Gleichung (4-8). Der Methanolumsatz beträgt 95 bis 99 %. Die Selektivität von Formaldehyd erreicht 91 bis 94 %.

Die partielle Direktoxidation von Methan ist trotz zahlreicher Untersuchungen bisher erfolglos geblieben. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit des Methans unterhalb 600 °C und die hohe Zerfallsgeschwindigkeit von Formaldehyd oberhalb 600 °C erfordern extrem kurze Verweilzeiten, die einer technischen Nutzung entgegenstehen (s. Kap. 4.2.2)

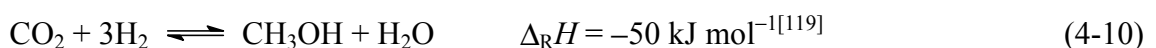
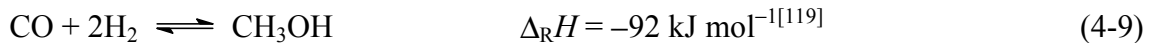
Formaldehyd polymerisiert bei Anwesenheit schon geringer Verunreinigungen leicht. Deshalb sind anstelle der monomeren Verbindung drei Handelsformen üblich:

1. Eine 35 bis 55 %ige wäßrige Lösung, in der Formaldehyd zu 99 % als Hydrat oder als Gemisch von Oligo-Oxymethylenglykolen vorliegt.
2. Die cyclische trimere Form, das 1, 3, 5-Trioxan, welches durch sauer katalysierte Umsetzung von Formaldehyd erhalten wird.
3. Die polymere Form, der sogenannte Paraformaldehyd, der beim Eindampfen wässriger Lösungen entsteht und reversibel durch Wärmezufuhr oder eine Säure in das Monomere zurückgespalten werden kann.

Der weitaus größte Teil der Formaldehydproduktion geht in die Herstellung von Kunststoffen (Harnstoff-, Phenol- und Melaminharze). Daneben dient Formaldehyd in der Spiegelindustrie zur Silbernitratreduktion sowie als Hilfsmittel in der Textil-, Leder-, Pelz-, Papier- und Holzindustrie.

### 4.2.2 Methanol

Methanol wird großtechnisch ausschließlich auf Basis von Synthesegas (CO/H<sub>2</sub>) hergestellt (Gl. (4-9)), das aus der Kohlevergasung, aus Erdgas oder Rückstandsölen gewonnen wird. Die Einstellung der CO/H<sub>2</sub>-Stöchiometrie von 1 : 2 wird bei einem Überschuß an H<sub>2</sub> durch Zugabe von CO<sub>2</sub> erreicht, das nach Gleichung (4-10) mehr H<sub>2</sub> verbraucht als CO:



Die Reaktion wird bei verschiedenen Drücken, Temperaturen und mit Katalysatoren durchgeführt. Bei den Hochdruckverfahren (30 bis 35 MPa, 320 bis 380 °C) wird ein ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator verwendet, der bei einem Zn/Cr-Verhältnis von 70 : 30 eine maximale Aktivität erreicht. Der Katalysator ist im Reaktor in Etagen angeordnet. Die Lebensdauer beträgt infolge guter Resistenz gegenüber Katalysatorgiften mehrere Jahre. Zur Unterdrückung von Nebenreaktionen wird eine kurze Verweilzeit von 1 bis 2 s eingestellt, bei der die Gleichgewichtslage bei weitem nicht erreicht wird. Der Umsatz bei einmaligem Durchgang durch den Reaktor beträgt nur 12 bis 15 %. Die Mitteldruckverfahren (z. B. 10 bis 15 MPa, 230 bis 260 °C) verwenden sowohl auf Cu- sowie auf Zn-Cr-basierende Oxidkatalysatoren. Den Hauptanteil der Weltproduktion an Methanol machen heutzutage die Niederdruckverfahren aus (5 bis 10 MPa, 240 bis 260 °C). Der Katalysator, auf Basis von Cu-, Zn- und eventuell auch Al-Oxiden, verlangt ein besonders schwefel- und chlorfreies Synthesegas. Methanol kann dann bis zu einer Reinheit von 99,99 % erhalten werden.<sup>[115]</sup>

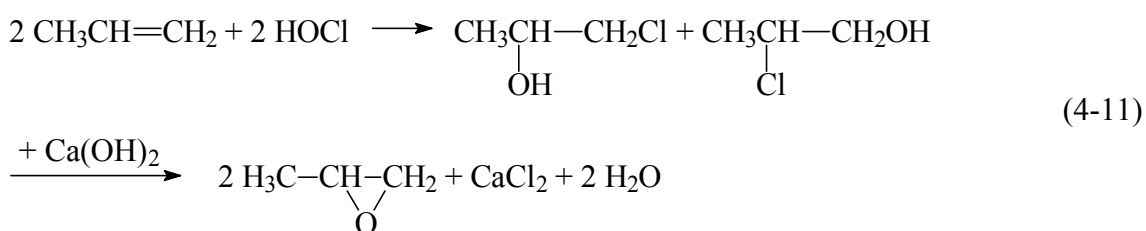
Obwohl die dargestellten Herstellverfahren technisch etabliert sind, wäre eine direkte Partialoxidation von Methan aus Erdgas zu Methanol ohne den Umweg Synthesegasherstellung wünschenswert. Grundlegender Schritt der Reaktion von Methan zu dessen Oxigenaten ist die Bindungsspaltung der CH-Bindung zu freien Radikalen, wozu 438,8 kJ mol<sup>-1</sup> notwendig sind.<sup>[122]</sup> Die Zugabe von Ethan erleichtert die Bildung der freien Radikale. Erdgas, das aus ca. 90 % Methan, 3,5 % Ethan und 5 % Stickstoff besteht, ist deshalb als Rohstoff besonders interessant.<sup>[123]</sup> Allerdings sind die gewünschten Oxigenate (Methanol oder Formaldehyd) ihrerseits nur reaktive Zwischenstufen in einem komplexen Reaktionsnetzwerk, so daß hier

die Suche nach geeigneten Reaktionsparametern und eines geeigneten Katalysators die wesentliche Forschungsaufgabe ist.

Neben der Verwendung als Lösungsmittel wird Methanol hauptsächlich als Syntheserohstoff zur Erzeugung von wichtigen Grundchemikalien verwendet (z. B. für Formaldehyd (s. Kap. 4.2.1), Methyl-*tert.*-butylether und Essigsäure). Darüber hinaus besitzt es als Kraftstoff oder Mischkomponente für Benzin sowie als Energieträger überaus interessante Einsatzmöglichkeiten.

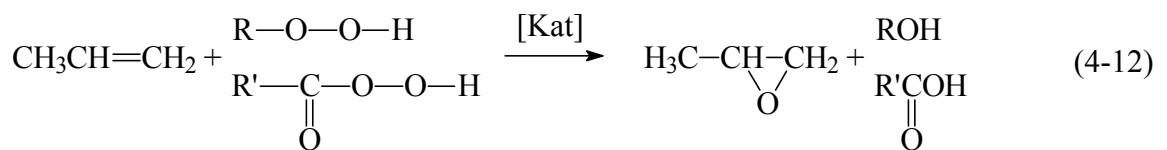
### 4.2.3 Propylenoxid und 1,2-Propandiol

Da Propylen bisher nur unselektiv zu Propylenoxid oxidierbar ist, existieren als Herstellwege nur das Chlorhydrinverfahren und das indirekte Oxidationsverfahren (gekoppelte Oxidation).<sup>[115]</sup> Beim Chlorhydrinverfahren wird Propylen bei 35 bis 50 °C und 0,2 bis 0,3 MPa in Reaktionstürmen zunächst mit einer wäßrigen Lösung von Chlor umgesetzt, in der sich ein Gleichgewichtsgemisch aus HCl und HOCl gebildet hat. Das dabei entstehende Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorhydrin wird dann ohne Zwischenisolierung mit einem Überschuß an Alkali (z. B. Kalkmilch) bei 25 °C zu Propylenoxid dehydrochloriert (Gl. (4-11)). Propylenoxid wird aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben, um seine Hydratisierung zu vermeiden und dann destillativ gereinigt. Die Selektivität erreicht 87 bis 90 %. Als Nebenprodukte entstehen 1,2-Dichlorpropan und Bis-chlordiisopropylether.



Der hohe Chlorverlust in Form wertloser  $\text{CaCl}_2$ -Lösung hat frühzeitig zur Suche nach einer Chlorrückführung oder nach chlorfreien Oxidationsmitteln geführt. Es wurden organische Oxidationsmittel getestet, wie das aus *tert.*-Butanol mit Chlor und Natronlauge aus der Chloralkali-Elektrolyse entstehende *tert.*-Butylhypochlorid.

Zur indirekten Epoxidation des Propylens werden organische Peroxide wie Hydroperoxide oder Peroxycarbonsäuren verwendet, die in flüssiger Phase ihren Peroxidsauerstoff selektiv auf Propylen unter Bildung von Propylenoxid übertragen. Die Hydroperoxide gehen dabei in Alkohole, die Peroxysäuren in Säuren über (Gl. (4-12)). In einem Peroxidationsreaktor wird die Hydroperoxid- bzw. Peroxycarbonsäure-liefernde Substanz (meistens *i*-Butan oder Ethylbenzol) mit Luft oder Sauerstoff bei schonenden Bedingungen in Gegenwart eines Initiators so oxidiert, daß ein maximales Verhältnis von Peroxid zu dem durch Selbstzerfall daraus gebildeten Stoff entsteht. Dieses Rohprodukt epoxidiert dann in einem zweiten Reaktor das Propylen in z. B. *tert.*-Butanol als Lösungsmittel, und in Gegenwart eines Katalysators bei 90 bis 130 °C und 1,5 bis 6,5 MPa zu Propylenoxid. Als Katalysatoren werden meistens kohlenwasserstofflösliche Mo-, V-, Ti- und weitere Schwermetall-verbindungen oder -komplexe verwendet. Mit dem aus *i*-Butan entstehenden *tert.*-Butylhydroperoxid wird Propylenoxid mit etwa 90 % Selektivität bei einem Propylenumsatz von 10 % erhalten.



Die Herstellung von Propylenoxid ist einerseits bei der Chlorhydrinroute gekennzeichnet durch Abwasser- und Nebenproduktprobleme und andererseits bei den indirekten Epoxidationsverfahren durch die Produktion von Cooxidaten in stöchiometrischen Mengen. Deshalb bleibt die Entwicklung einer Propylen-Direktoxidation mit Sauerstoff bei geeigneten Bedingungen und mit einem geeigneten Katalysator die wichtigste Aufgabe.

Propylenoxid ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Herstellung von 1,2-Propandiol (Propylenglykol), Polypropylenglykolen und weiteren Substanzen. 1,2-Propandiol wird durch Hydratisierung in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren mit einem großen Wasserüberschuß gebildet. Es wird als Bremsflüssigkeit, als Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze, Wachse und Farbstoffe sowie zur Herstellung von Polyesterharzen verwendet. Durch Umsetzung von Propylenoxid mit 1,2-Propandiol lassen sich Polypropylenglykole herstellen, die bei Molekülmassen von 1000 und mehr im Gegensatz zu Polyethylenglykolen in Wasser unlöslich sind.

## 4.3 Silber als Katalysator

### 4.3.1 Wechselwirkung mit Sauerstoff

Mit Silber als Katalysator werden Formaldehyd<sup>[121]</sup> (s. Kap. 4.2.1) seit 1910 und Ethylenoxid<sup>[115, 121, 124]</sup> seit 1937 in Direktoxidationsverfahren industriell hergestellt. Silber ist somit für Reaktionen, in denen Sauerstoff sowohl elektrophil (Ethylen zu Ethylenoxid) als auch nucleophil (Methanol zu Formaldehyd) auftritt, geeignet. Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Silber ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.<sup>[125-135]</sup> Diese beziehen sich in der Regel auf die Einkristalloberflächen (110) und (111). Die Abweichungen bei den erzielten Ergebnissen für beide Flächen sind aber nur gering.

Silber ist in der Lage Sauerstoff zu speichern, dabei ist die Menge abhängig von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck. Die Sauerstofflöslichkeit liegt in der Größenordnung von  $1 \text{ mm}^3 \text{ (NTp) g}^{-1}(\text{Ag})$ .<sup>[136]</sup> Sauerstoff adsorbiert dissoziativ auf dem Silberkatalysator.<sup>[133]</sup> Danach kann der entstandene atomare Sauerstoff drei Positionen einnehmen.<sup>[131]</sup>

1. Auf der Oberfläche (sog. Oberflächensauerstoff).
2. In oder dicht unter der Oberfläche (engl. Subsurface).
3. Als gelöste Sauerstoffspezies im Inneren des Silberkristalls (engl. Bulk-Dissolved).

Der gelöste Sauerstoff im Inneren des Silberkristalls dient hierbei als Speicher, der verbrauchten (abreagierten) Sauerstoff der Oberfläche wieder ergänzt.<sup>[132]</sup> Über Kanäle, wie z. B. an Korngrenzen, wird der Sauerstoffspeicher wieder aufgefüllt. Subsurface-Sauerstoff erhöht die Koordinationszahl der Oberflächensilberatome und sorgt damit für eine geringere Bindungsstärke von Oberflächensauerstoff, wodurch die Partialoxidation begünstigt wird.<sup>[137]</sup> In die Gitterstruktur des Silbers paßt atomarer Sauerstoff gut in die Oktaederlücken, so daß sich die Atomabstände kaum zu ändern brauchen.<sup>[138]</sup>

Im Temperaturintervall 230 bis 280 °C und einem Druck von 0,1 bis 1 MPa (Bedingungen bei der Ethylenoxidherstellung) existieren auf der Oberfläche bei hohem Bedeckungsgrad elektrophile Sauerstoffspezies (Oxyradikale).<sup>[139]</sup> Diese sind jedoch wenig stabil, da keine geschlossene Elektronenschale vorliegt. Bei höheren Temperaturen (470 bis 560 °C) liegt bei niedri-

gem Bedeckungsgrad ( $\Theta \leq 50\%$ ) nucleophiler Sauerstoff vor, der über eine Di- $\sigma$ -Bindung an Silber gebunden ist.<sup>[140]</sup> Bei Temperaturen von 600 °C (Bedingungen bei der Formaldehydherstellung (s. Kap. 4.2.1)) ist zusätzlich mit einer Sauerstoff-induzierten Gitterrekonstruktion des Silbers (Facettierung) zu rechnen.<sup>[141]</sup> Hierbei findet eine Umwandlung des kubisch flächenzentrierten Gitters in ein orthorhombisches Gitter mit geringerer Oberflächenenergie statt.<sup>[142, 143]</sup>

Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Sauerstoff, wurden in der Regel an polykristallinem Silber bei Adsorptionstemperaturen bis 350 °C und einem Sauerstoffdruck von einigen mbar durchgeführt.<sup>[144-146]</sup> Die bedeckungsabhängige Adsorptionswärme für die dissoziative Adsorption von Sauerstoff auf Silber liegt zwischen 67 und 175 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[145-151]</sup> Häufig wurde ein Wert um 140 kJ mol<sup>-1</sup> ermittelt. Desorptionsmessungen wurden bei niedrigerem Druck (z. B.  $< 5 \cdot 10^{-9}$  mbar) und Temperaturen bis 237 °C<sup>[150]</sup> bzw. bis 430 °C<sup>[152]</sup> durchgeführt. Die Aktivierungsenergie der assoziativen Desorption liegt zwischen 62 und 188 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[148, 153-156]</sup> Hohe Werte wurden für einen Sauerstoff-Bedeckungsgrad  $\Theta \rightarrow 0$  gefunden.

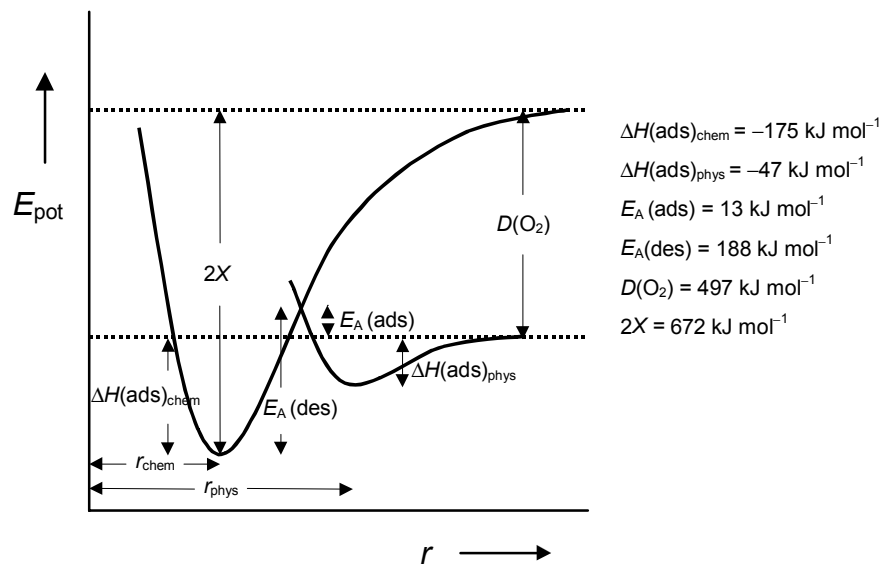
Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Sauerstoff auf Silber ist als Energiediagramm in Abbildung 4-2 dargestellt. Hierin sind die Daten der Aktivierungsenergien und isothermen Adsorptionswärmen für den Bedeckungsgrad  $\Theta \rightarrow 0$  angegeben. Dabei bedeuten:

$E_{\text{pot}}$	=	potentielle Energie
$r$	=	Abstandskoordinate
$\Delta H(\text{ads})_{\text{chem}}$	=	isostere Adsorptionswärme von O <sub>2</sub> durch Chemisorption
$\Delta H(\text{ads})_{\text{phys}}$	=	Physisorptionswärme = Physisorptionsbindungsenergie von O <sub>2</sub>
$E_A(\text{ads})$	=	Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption
$E_A(\text{des})$	=	Aktivierungsenergie der assoziativen Desorption von Sauerstoff
$r_{\text{chem}}$	=	Abstand der Teilchen im Zustand der Chemisorption
$r_{\text{phys}}$	=	Abstand der Teilchen im Zustand der Physisorption
$D(\text{O}_2)$	=	Gasphasendissoziationsenergie von O <sub>2</sub>
$2 \cdot X$	=	Bindungsenergie für 2 Sauerstoffatome an Silber

Der Verlauf der Potentialkurven ist von der Oberflächenreinheit und vom Bedeckungsgrad abhängig. Bei höherem Bedeckungsgrad und der vermehrten Anwesenheit von Subsurface-Sauerstoff verschiebt sich das Minimum von  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{chem})$  und somit der gesamte Kurven-



verlauf zu höheren Werten. Dabei erhöht sich  $E_A(\text{ads})$  und die Bindungsenergie von Sauerstoff an Silber wird geringer.  $D(\text{O}_2)$  bleibt unverändert.

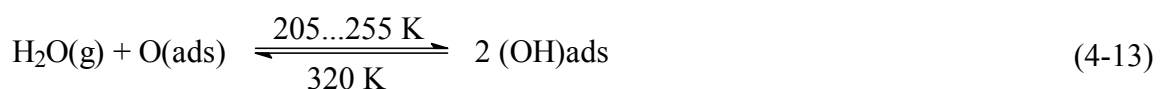


**Abb. 4-2:** Energiediagramm für die Adsorption und Desorption von Sauerstoff auf polykristallinem Silber im Temperaturbereich 70 bis 200 °C und bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10 Torr.<sup>[144, 145, 148]</sup> Nullpunktsenergien sind zur Vereinfachung des Diagramms vernachlässigt. Erläuterungen s. Text.

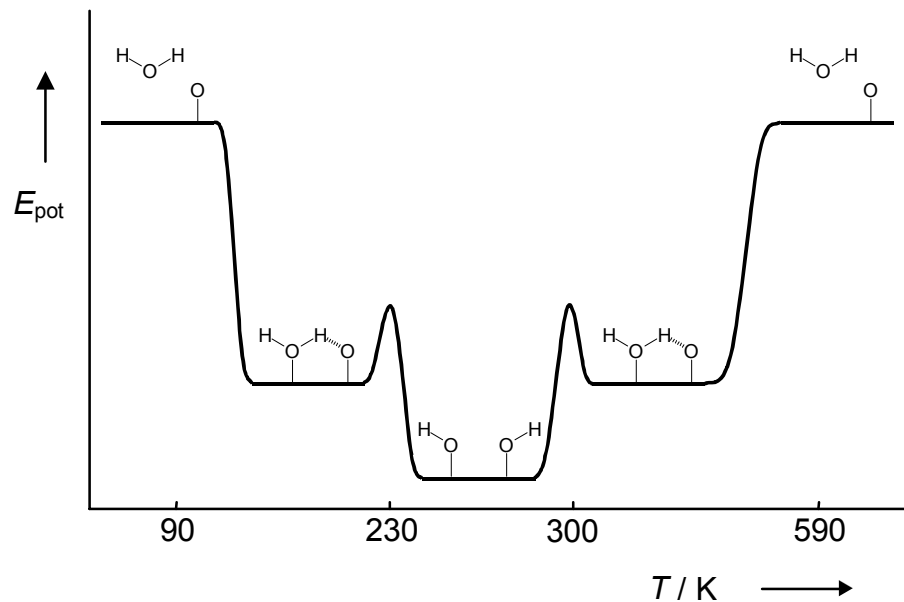
Nach einer erfolgten Adsorption von Sauerstoff ist Silber in der Lage auch andere Moleküle zu adsorbieren, die ohne eine solche Vorbehandlung nicht oder nur schwach in molekularer Form adsorbieren würden.

### 4.3.2 Adsorption von Wasser

Ohne eine Coadsorption von Sauerstoff adsorbiert Wasser überwiegend molekular auf Silber.<sup>[152, 157-159]</sup> Für die gleichzeitige Adsorption von Sauerstoff und Wasser kann aus Ergebnissen von Versuchen in Vakuumapparaturen das in Abbildung 4-3 dargestellte Energiediagramm erstellt werden. Die Adsorption von Wasser erfolgt dabei dissoziativ (Gl. (4-13)).



Die OH(ads)-Bildung auf Silber wurde mittels TDS (engl. Thermal Desorption Spectroscopy), ESDIAD (engl. Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution), LEED (engl. Low Energy Electron Diffraction) und HREELS (engl. High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) nachgewiesen.<sup>[139, 160, 161]</sup>



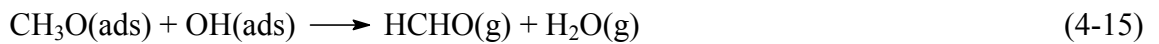
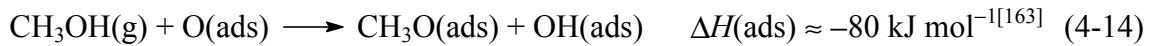
**Abb. 4-3:** Energiediagramm für die Adsorption und Desorption von Wasser auf mit Sauerstoff vorbehandelter Silbereinkristalloberfläche (110) im Bereich 90 bis 590 K bei vermindertem Druck.<sup>[139, 160, 161]</sup>

An Gold adsorbiert Wasser in Vielfachschichten (Physisorption), was bei 77 K mittels XPS (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy) und UPS (engl. Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy) nachgewiesen wurde.<sup>[162]</sup> Über die gleichzeitige Adsorption von Sauerstoff und Wasser an Gold finden sich in der Literatur keine Angaben.

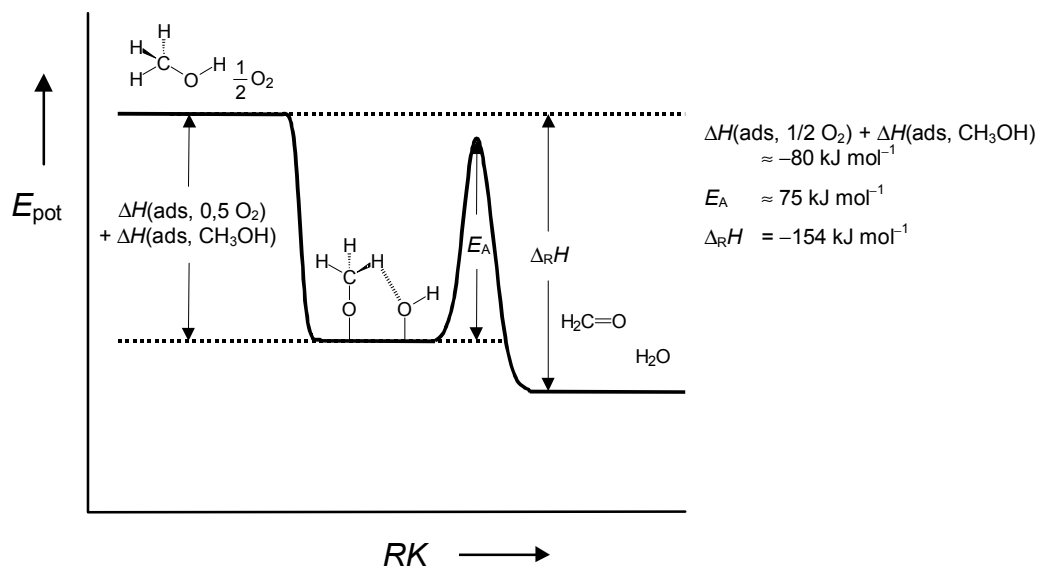
### 4.3.3 Adsorption von Methanol

Ohne eine Coadsorption von Sauerstoff adsorbiert und desorbiert Methanol molekular.<sup>[164]</sup> In Anwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff findet eine dissoziative Adsorption von Methanol an der Silberoberfläche, unter Ausbildung eines Dual-Site-Ensembles statt (Gl. (4-14)). Das entsprechende Energiediagramm ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Das entstehende Methoxy steht mit seiner Molekülachse senkrecht zur Katalysatorebene.<sup>[165]</sup> Es zerfällt in der anschließenden Reaktion zu Formaldehyd, welcher nicht mehr adsorbiert wird (Gl. (4-15)).<sup>[125]</sup> Der adsorbierte Sauerstoff dient als Akzeptor für freiwerdenden Wasserstoff. Die beschriebene

nen Vorgänge entsprechen einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Beim Zerfall des adsorbierten Methoxy ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bindungsbrechung der CH-Bindung, was durch den kinetischen Isotopeneffekt belegt wurde.<sup>[166]</sup>



Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der Reaktion von Methanol mit adsorbiertem Sauerstoff ist wesentlich niedriger als die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  des Sauerstoffadsorptionsvorganges (Gl. (4-16) und (4-17)). Dies führt zu einer Reaktion 1. Ordnung für Methanol<sup>[167]</sup> und nullter Ordnung für Sauerstoff.<sup>[168]</sup>



**Abb. 4-4:** Energiediagramm für die Adsorption und Reaktion von Methanol auf mit Sauerstoff vorbehandelter Silberoberfläche.<sup>[163, 169]</sup>

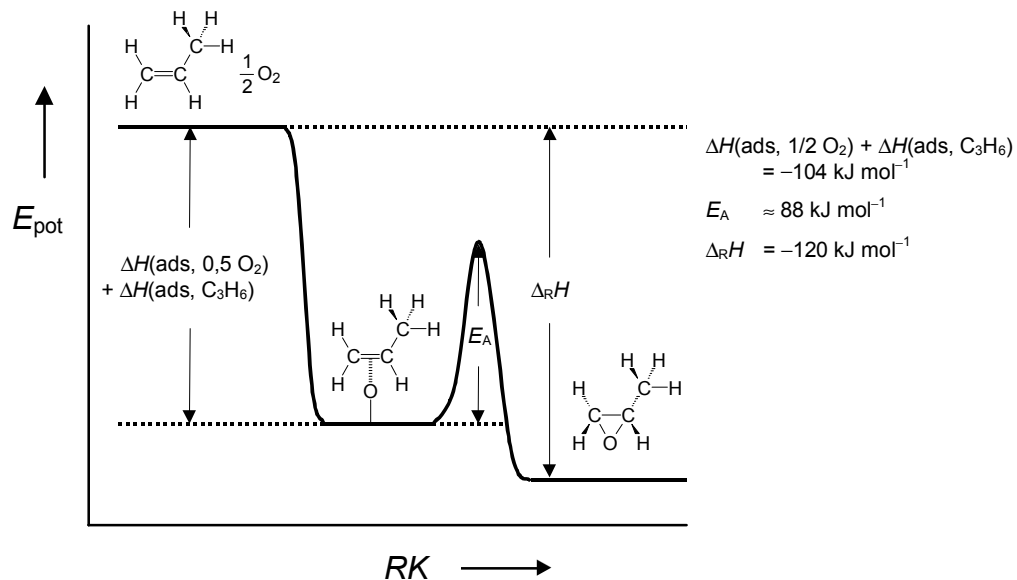
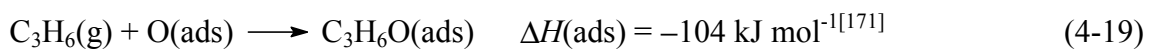
#### 4.3.4 Adsorption von Methan

Zur Adsorption von Methan an ohne oder mit Sauerstoff vorbehandeltem Silber sind in der Literatur keine experimentellen Befunde bekannt. An Titan, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram und Rhodium findet eine Chemisorption schon ab 20 °C statt, bei Eisen, Kobalt, Nickel und Palladium erst über 100 °C. An diesen Metallen findet eine dissoziative Adsorption gemäß Gleichung (4-18) statt.<sup>[170]</sup> Dabei entsteht gasförmiger Wasserstoff. Die Variable  $n$  wird experimentell bestimmt.



### 4.3.5 Adsorption von Propylen

Propylen adsorbiert auf Silber ohne eine Coadsorption von Sauerstoff nur mäßig und in molekularer Form. Ist die Silberoberfläche mit Sauerstoff vorbelegt, findet die Adsorption unter Ausbildung eines Single-Site-Ensembles statt (Gl. (4-19)). Das gebildete Propylenoxid desorbiert danach in den Gasraum (Gl. (4-20)). Es liegt demzufolge ein Eley-Rideal-Mechanismus vor. Das entsprechende Energiediagramm ist in Abbildung 4-5 dargestellt.



**Abb. 4-5:** Energiediagramm für die Adsorption und Reaktion von Propylen auf mit Sauerstoff vorbehandelter Silberoberfläche. <sup>[171]</sup>

## 5 Reaktorauswahl und -auslegung

### 5.1 Geeigneter Reaktortyp

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Entwicklung und Konstruktion eines geeigneten Reaktors zur Bestimmung der Kinetik für Reaktionen in überkritischem Wasser ohne und mit Verwendung eines Heterogenkatalysators. Der Reaktor sollte für Temperaturen bis 500 °C und Drücke bis 50 MPa geeignet sein, einen möglichst einfachen Aufbau besitzen und es sollten Verweilzeiten zwischen 0,5 und 60 s realisiert werden können. Die Auswahl des dafür geeigneten Reaktortyps wird im folgenden beschrieben.

Zur Erlangung exakter kinetischer Daten eignen sich praktisch nur isotherm arbeitende Durchflußreaktoren. Ein diskontinuierlich arbeitender Reaktor ist für diesen Zweck weniger geeignet.<sup>[172]</sup> Als ideale Reaktorgrundtypen stehen somit ein Strömungsrohr mit Kolbenströmung und ein kontinuierlich betriebener Rührkessel mit totaler Rückvermischung zur Auswahl.

Bei Verwendung eines Strömungsrohres kann ein Testreaktor nach zwei Hauptbauarten konstruiert werden. Im Differentialreaktor findet bei der gewählten Strömungsgeschwindigkeit ein möglichst kleiner, quasi differentieller, aber analytisch noch exakt bestimmbarer Umsatz statt. Der Differentialreaktor ist dementsprechend kurz bzw. enthält nur eine geringe Katalysatormenge. Zwar ist die Auswertung der Meßergebnisse einfach, aber die relativ geringen Durchsätze und Umsätze (häufig unter 10 %) erfordern eine hohe Meßgenauigkeit, was Dosierprobleme und analytische Probleme nach sich zieht.

Experimentell am problemlosesten, weil einfach aufzubauen und mit wenig Aufwand zu betreiben ist der Integralreaktor. Dieser besteht im Normalfall aus einem im Vergleich zum Differentialreaktor langen Strömungsrohr mit oder ohne Katalysatorfüllung. Der in einem derartigen Reaktor erzielte Umsatz ist groß und kann durch Vergleich der Anfangs- und Endkonzentration eines Reaktanten gut bestimmt werden. Allerdings ist er wegen des axial auftretenden Temperaturprofils nicht isotherm zu betreiben und somit ungeeignet für exakte kinetische Messungen. Dieser Reaktortyp wurde bisher am häufigsten für kinetische Untersuchungen in überkritischem Wasser eingesetzt.

Als Alternative bietet sich der schon oben erwähnte kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktor an. In einem solchen Reaktor herrscht Homogenität bezüglich Temperatur, Druck und Konzentration der Reaktionspartner. Dies setzt voraus, daß die den Reaktor zugeführten Komponenten mit dem Reaktorinhalt augenblicklich vermischt werden. Der verlassende Reaktionsproduktstrom hat demzufolge die gleiche Zusammensetzung wie der gesamte Reaktorinhalt. Wegen der idealen Durchmischung ist die Reaktionsgeschwindigkeit ortsunabhängig.

Auch hier ergeben sich mehrere mögliche Bauarten, die als charakteristische Gemeinsamkeit eine perfekte Durchmischung besitzen müssen. Es ist dabei zu bedenken, daß der Reaktor den geforderten Betriebsbedingungen 50 MPa und 500 °C standhalten muß. Bei Verwendung einer Rührwelle zur Durchmischung wäre mit Dichtigkeitsproblemen zu rechnen. Die Welle müßte gekühlt werden, was Totvolumen mit sich bringt und zu Temperaturdifferenzen im Reaktor führen kann; im Extremfall zu einer unerwünschten Zweiphasenbildung. Handelsübliche motorgetriebene Rührer erfordern außerdem ein Mindestreaktorvolumen (meist 250 mL), womit zur Erzielung kurzer Verweilzeiten große Volumenströme notwendig wären. Ein kleiner Reaktor spart zudem Material und senkt die Bearbeitungskosten. Neben dem Rührorgan ist noch ein geeigneter Ort für den Katalysator notwendig, wobei die Rotations-symmetrie des Rührers zu berücksichtigen ist. Die Idee einen mit der Rührerwelle umlaufenden Korb zur Aufnahme von Katalysatorpartikeln unterzubringen<sup>[173, 174]</sup> mag überzeugend erscheinen, der konstruktive Aufwand ist hier jedoch groß. Die Katalysatorpartikel müßten fest gepackt werden, so daß sich ihre Lage durch die entstehenden Zentrifugalkräfte bei Umdrehungen der Rührerwelle bis zu 2000 min<sup>-1</sup> nicht ändern kann.

Als Alternative bietet sich zur Durchmischung ein Magnetstab an, der von einem rotierenden Dauermagneten von außerhalb des Reaktors bewegt wird. Hier gäbe es zwar keine Dichtigkeitsprobleme und eine Rührerwellenkühlung würde entfallen. Allerdings gibt es nur wenig verwendbare magnetische Materialien, die über 400 °C einsetzbar sind. Größter Nachteil ist hierbei aber die Ungewißheit, eine sehr gute Durchmischung zu erreichen. Vor allem eine Katalysatorschüttung würde diese stark behindern. Hohe Strömungsgeschwindigkeiten könnten den Magneten aus seiner Lage bringen. Auch Unebenheiten im Reaktor, die z. B. durch Korrosion entstehen, könnten den Magneten in seinem Drehverhalten ungünstig beeinflussen.

Es mußte also ein kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor mit einer möglichst einfachen Bauart gefunden werden, der leicht abzudichten ist, sehr gut durchmischt wird und einen geeigneten Platz für eine Katalysatorschüttung bietet. Hierzu wurde der bei heterogenen Gasphasenreaktionen gern verwendete Differentialkreislaufreaktor für die geplanten Reaktionen in überkritischem Wasser geprüft. Bei dieser Bauart wird der Reaktor und die Katalysatorschüttung durch Rezirkulation mit einer äußeren oder inneren Kreislaufführung wiederholt durchströmt.

Wie Abbildung 5-1 zeigt, wird bei einem Differentialkreislaufreaktor mit äußerem Kreislauf ein im Vergleich zum Zulaufstrom  $\dot{m}_0$  großer Kreislaufstrom  $\dot{m}_R$  vom Reaktorausgang zum Reaktoreingang zurückgeführt. Dadurch wird die Konzentrationsdifferenz zwischen dem eigentlichen Reaktoreingang und -ausgang klein, obwohl die Konzentrationsdifferenz zwischen Zulauf und Ablauf groß ist. Beim Durchströmen des Reaktionsgemisches durch den Reaktor werden bei entsprechend geringen Verweilzeiten nur differentielle Umsätze pro Durchlauf erzielt, so sind Temperaturdifferenzen vernachlässigbar.

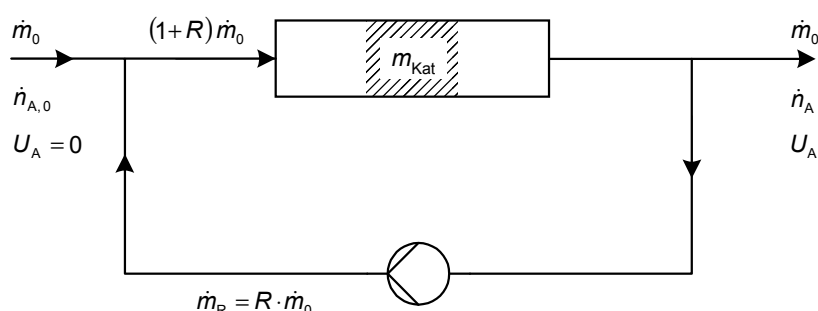


Abb. 5-1: Differentialkreislaufreaktor mit äußerem Kreislauf. Erläuterungen s. Text.

Bei genügend hohem Kreislaufverhältnis  $R$  ergibt sich dieselbe algebraische Bilanzgleichung wie für einen kontinuierlich betriebenen Rührkessel. Die Auswertung der Meßdaten ist hierbei unkompliziert.<sup>[175, 176]</sup> Für  $R$  wird ein Wert von mindestens 20<sup>[177]</sup> oder auch 25<sup>[178]</sup> gefordert. Diese Forderung ist allerdings eher rechnerisch als experimentell begründet (je Durchgang durch die Katalysatorschüttung soll der differentielle Umsatz nur 4 bis 5 % betragen). Die Praxis zeigt, daß auch Kreislaufverhältnisse von 10 zur Erzielung eines nahezu idealen Rührkesselverhaltens ausreichen.<sup>[179]</sup> Als wichtigster Vorteil gegenüber einem traditionell verwendeten Integralreaktor ist hervorzuheben, daß die kinetischen Daten mehr oder weniger von Wärme- und Stofftransportvorgängen unverfälscht erhalten werden. Eine äußere Rückführung benötigt allerdings eine Kreislaufpumpe und ist dementsprechend kostenintensiv.



Differentialkreislaufreaktoren mit innerem Kreislauf werden häufig als Treibstrahlkreislaufreaktoren konzipiert. Durch eine an der inneren Deckelwand angebrachten Düse strömt die Reaktionsmischung im Innenraum eines Einsteckrohres nach unten, wird am Boden umgelenkt und durchläuft den Außenraum (Ringspalt) wieder nach oben. Der seitlich der Düse entstehende Unterdruck reißt die Reaktionslösung im Treibstrahl nach unten. Der Innenbereich des Einsteckrohres fungiert damit als Mischstrecke (s. Abb. 5-2). Auf herkömmliche Rührelemente und eine Kreislaufpumpe kann gänzlich verzichtet werden. Für Treibstrahlkreislaufreaktoren sind Kreislaufverhältnisse von 6 realistisch.<sup>[180]</sup> Damit sie als kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren angesehen werden können, werden Kreislaufverhältnisse zwischen 2 und 12<sup>[181]</sup> bzw. zwischen 7 und 12<sup>[182]</sup> als akzeptabel angegeben. Ein solcher Treibstrahlkreislaufreaktor wurde als geeigneter Testreaktor für heterogen katalysierten Partialoxidationen in überkritischem Wasser gewählt.

Entscheidend für die Wahl eines Reaktortyps kann auch das gewünschte Verweilzeitverhalten für die zu untersuchende Reaktion sein. Im Idealfall haben im Strömungsrohr sämtliche Volumenelemente die gleiche Verweilzeit, die der Durchflußzeit entspricht. Dagegen besteht beim kontinuierlich betriebenen Rührkessel eine relativ breite Verweilzeitverteilung.<sup>[183]</sup> Die uneingeschränkte Eignung des Differentialkreislaufreaktors wegen eines günstigen Verweilzeitverhaltens wurde in der Literatur angegeben.<sup>[184]</sup> Die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der genannten Reaktorbauarten sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

**Tabelle 5-1: Charakterisierung von Reaktoren für kinetische Untersuchungen<sup>[179]</sup>**

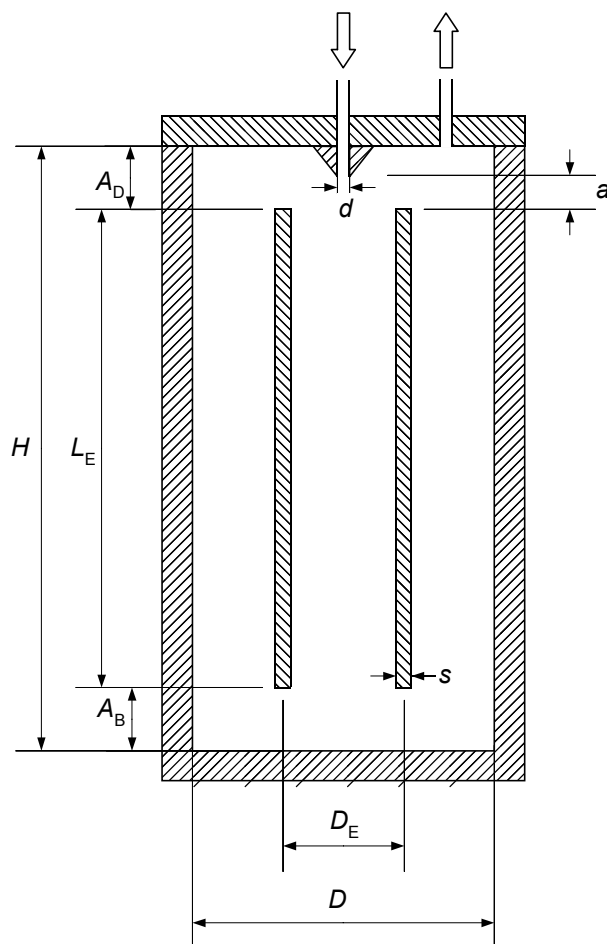
Reaktortyp	Umsatz	Arbeitsweise	Analytik	Temperaturverhalten	konstruktiver Aufwand	Eignung
Strömungsrohr als Differentialreaktor	gering	differentiell	wegen geringer Umsätze schwierig	angenähert isotherm	gering	einfache Auswertung der Kinetik, schlecht bei Parallelreaktionen
Strömungsrohr als Integralreaktor	hoch	integral	einfach	Temperaturprofil	gering	rasche, empirische und praxisnahe Prozeßentwicklung, ideal für Schnelltests, ungeeignet für exakte kinetische Messungen
kontinuierlich betriebener Rührkessel als Differentialkreislaufreaktor	hoch	additiv differentiell, gradientenfrei	einfach	isotherm	hoch	sehr gut für Untersuchung komplexer Reaktionen, einfache Auswertung, gut geeignet für theoretische Studien, direkte Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

## 5.2 Der Treibstrahlkreislaufreaktor

### 5.2.1 Dimensionierung

In den meisten Anwendungsfällen eines Treibstrahlkreislaufreaktors kommt es auf eine möglichst gute Durchmischung und Wärmeabfuhr an. Es wird also eine möglichst intensive Umwälzung angestrebt. Je schneller der Reaktorinhalt umgewälzt wird, um so öfter wird ein Volumenelement durch den Treibstrahl und bei den Umlenkungen um die Stirnkanten des Einsteckrohres verwirbelt, um so einheitlicher wird die Temperatur- und Konzentrationsverteilung und um so größer wird auch die Wärmeübergangszahl für die wärmeübertragenden Wände. Bei Reaktionen unter hohem Druck wird mit Rücksicht auf die Wanddicke der Reaktordurchmesser möglichst klein gehalten. Wird trotzdem ein großes Reaktorvolumen benötigt, so muß die Reaktorlänge entsprechend vergrößert werden. Bei Verwendung von langen und schmalen Einsteckrohren entstehen jedoch unnötige Reibungsverluste, bei zu kurzen Rohren wird der Treibstrahlimpuls nicht voll ausgenutzt. Die Abmessungen des Reaktors werden von zwei Seiten limitiert. Zum einen darf er nicht zu klein sein, damit genügend Platz zur Unterbringung eines Katalysators vorhanden ist, zum anderen sollte er so klein wie möglich sein, so daß Verweilzeiten zwischen 0,5 und 60 s bei allen Temperatur- und Druckeinstellungen mit einem möglichst geringen Volumenstrom erzielbar sind.

Zur Dimensionierung von Treibstrahlkreislaufreaktoren finden sich in der Literatur Angaben für Gasphasen- und Flüssigphasenanwendungen.<sup>[185-187]</sup> Dabei wird als Platz für eine Katalysatorschüttung das untere Ende des Einsteckrohres oder der Ringspalt genannt. In Abbildung 5-2 ist schematisch ein Treibstrahlkreislaufreaktor mit seinen wichtigsten Abmessungen dargestellt. Tabelle 5-2 gibt die in der Literatur angegebenen optimalen Abmessungen wieder.



**Abb. 5-2:** Treibstrahlkreislaufreaktor mit seinen wichtigsten Abmessungen;  $d$  = Durchmesser der Düsenbohrung,  $s$  = Wandstärke des Einsteckrohres. Weitere Erläuterungen s. Tabelle 5-2.

**Tabelle 5-2: Optimale Abmessungen für Treibstrahlkreislaufreaktoren.**

Bezeichnung	Symbol	Lit. <sup>[187]</sup>	Lit. <sup>[185]</sup>	Lit. <sup>[186]</sup>
Mittlerer Durchmesser des Einsteckrohres	$D_E$	$= 0,59 \cdot D$	$= 0,7 \cdot D$	$= 0,6...0,65 \cdot D$
Länge des Einsteckrohres	$L_E$	$= 4,4 \cdot D$	$= 7...8 (5,7)^* \cdot D_E$	
Deckelabstand	$A_D$	$= 0,25 \cdot D$		
Bodenabstand	$A_B$	$= 0,35 \cdot D$		
Düsenabstand	$a$	$= 0,06 \cdot D$		
Gesamthöhe	$H$	$= 5 \cdot D$		

$D$ : Durchmesser des Reaktors (Vorgabe); \*mit Katalysatorschüttung.

Um die geeigneten Abmessungen zu finden, wurde zunächst ein Modell-Treibstrahlkreislaufreaktor aus Glas nach Literaturangaben<sup>[187]</sup> gefertigt und damit Versuche zum Durchmischungs- und Verweilzeitverhalten durchgeführt. Dabei wurde der in Abbildung 5-3 dargestellte Versuchsaufbau verwendet.

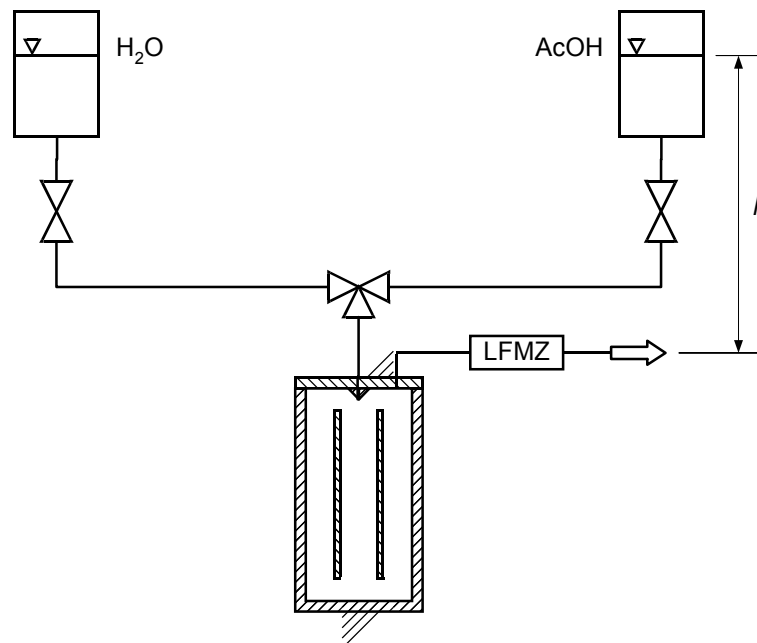


Abb. 5-3: Versuchsaufbau für Versuche zum Durchmischungs- und Verweilzeitverhalten bei Verwendung von Modell-Treibstrahlkreislaufreaktoren aus Glas.  $h$ : hydrostatische Höheneinstellung, LFMZ: Leitfähigkeitsmeßzelle.

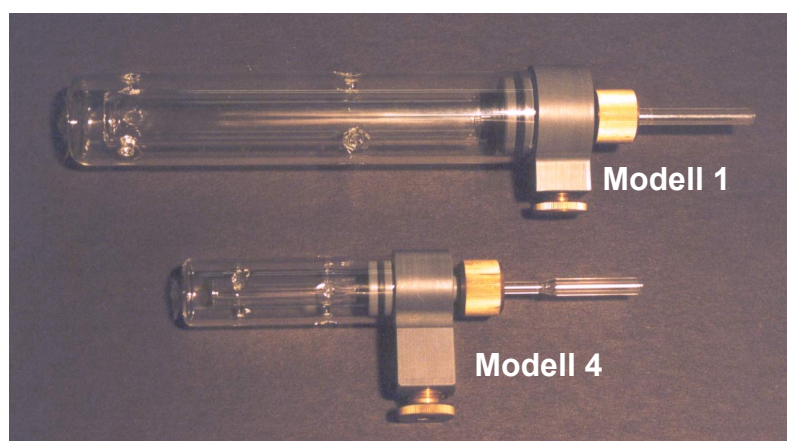
Mit weiteren Glasmodellen wurde im Anschluß das Reaktordesign optimiert. Die Abmessungen aller getesteten Modellreaktoren befinden sich in Tabelle 5-3. Zwei der getesteten Modellreaktoren sind in Abbildung 5-4 zu sehen.

Zur visuellen Beobachtung der Strömungsvorgänge wurden Kunststoff-Flitter benutzt. Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens wurde von einem kontinuierlichen Wasserstrom auf eine wäßrige Essigsäurelösung ( $w(\text{ES}) = 5\%$ ) gleichen Volumenstroms umgestellt (Verdrängungsmarkierung). Die Detektion der in der nachfolgenden Meßzeit nach dem Reaktorausgang vorliegenden Essigsäurekonzentration geschah mit einer Leitfähigkeitsmeßzelle. Der Volumenstrom wurde durch Veränderung der Höheneinstellung der Vorratsbehälter variiert (hydrostatischer Druckunterschied). Als Modellmaterial für eine Katalysatorschüttung wurden Glasperlen ( $\varnothing = 2\text{ mm}$ ) benutzt.

**Tabelle 5-3: Abmessungen aller Modell-Treibstrahlkreislaufreaktoren aus Glas.**

Bezeichnung	Symbol	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
Durchmesser des Modellreaktors in mm	$D$	30	30	20	20
Mittlerer Durchmesser des Einsteckrohres in mm	$D_E$	17	10	8	8
Länge des Einsteckrohres in mm	$L_E$	132	132	88	49
Deckelabstand in mm	$A_D$	7,5	7,5	5	5
Bodenabstand in mm	$A_B$	10,5	10,5	7	7
Düsenabstand in mm	$a$	2	2	1	1
Gesamthöhe in mm	$H$	150	150	100	60
Durchmesser der Düsenbohrung in mm	$d$	2	2	0,6	0,6
Wandstärke in mm	$s$	2	1	1	1
Leervolumen in cm <sup>3</sup>	$V_R$	95	99	29	16
Volumenstrom* in L h <sup>-1</sup>	$\dot{V}$	205,2	213,6	62,6	34,6

\* zum Erreichen einer Verweilzeit von 0,5 s bei einer Wasserdichte von 300 kg m<sup>-3</sup>.

**Abb. 5-4:** Zwei der getesteten Modell-Treibstrahlkreislaufreaktoren aus Glas.

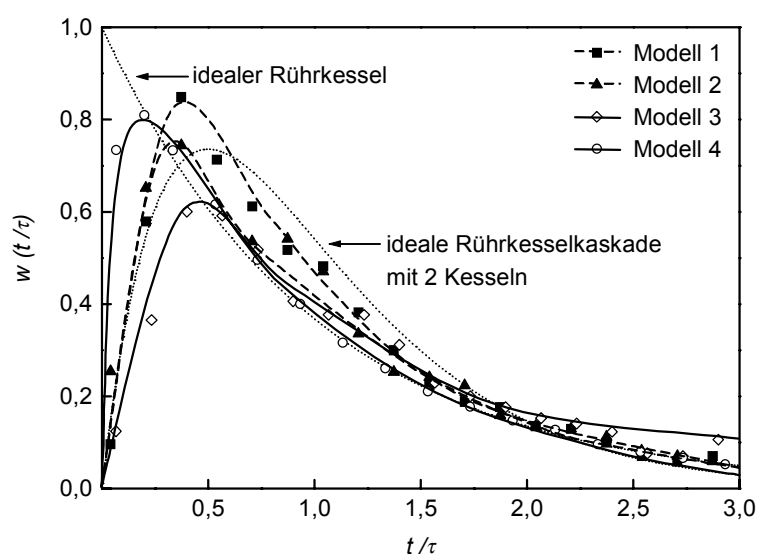
Die durchgeführten Versuche mit dem nach Literaturangaben konstruierten Modellreaktor (Modell 1, s. Tabelle 5-3) ergaben folgende Erkenntnisse: Die Umwälzung des Reaktorinhalts mittels Treibstrahl funktioniert gut. Es sind keine Verwirbelungen oder Zonen, die nicht durchströmt werden, zu erkennen. Im Einsteckrohr ist die Strömungsgeschwindigkeit niedriger als im Ringspalt. Das Verweilzeitverhalten liegt zwischen dem eines idealen kontinuierlichen Rührkessels und einer Rührkesselskaskade aus zwei Kesseln (s. Abb. 5-5). Dabei ist zu bedenken, daß das Verweilzeitverhalten der notwendigen Zuleitungen (Strömungsröhrverhalten) überlagert wird. Eine Glasperlenschüttung im unteren Teil des Einsteckrohres führt zu einem erheblichen Strömungswiderstand, die Umwälzung wird stark behindert. Auch entste-

hen Wirbel im Einsteckrohr oberhalb der Schüttung. Die Unterbringung der Glasperlen im Ringspalt führt hingegen zu keiner Wirbelbildung. Allerdings werden die Glasperlen hier bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten aufgewirbelt.

In einer nächsten Entwicklungsstufe wurde ein Glasreaktor mit einem schmalen Einsteckrohr getestet (Modell 2, s. Tabelle 5-3). In diesem Modell ist die Strömungsgeschwindigkeit im Einsteckrohr größer als im Außenbereich. Es können mehr Glasperlen im Ringspalt untergebracht werden, ohne daß diese bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten aufwirbeln.

Um einen geringeren Volumenstrom für kurze Verweilzeiten bis zu 0,5 s zu benötigen, wurde nun das Volumen des Reaktors um den Faktor 4 verkleinert (Modell 3, s. Tabelle 5-3). Dabei trat eine Verschlechterung des Verweilzeitverhaltens auf, was auf Wirbelbildung und Reibungsverluste im schmalen Einsteckrohr zurückzuführen ist.

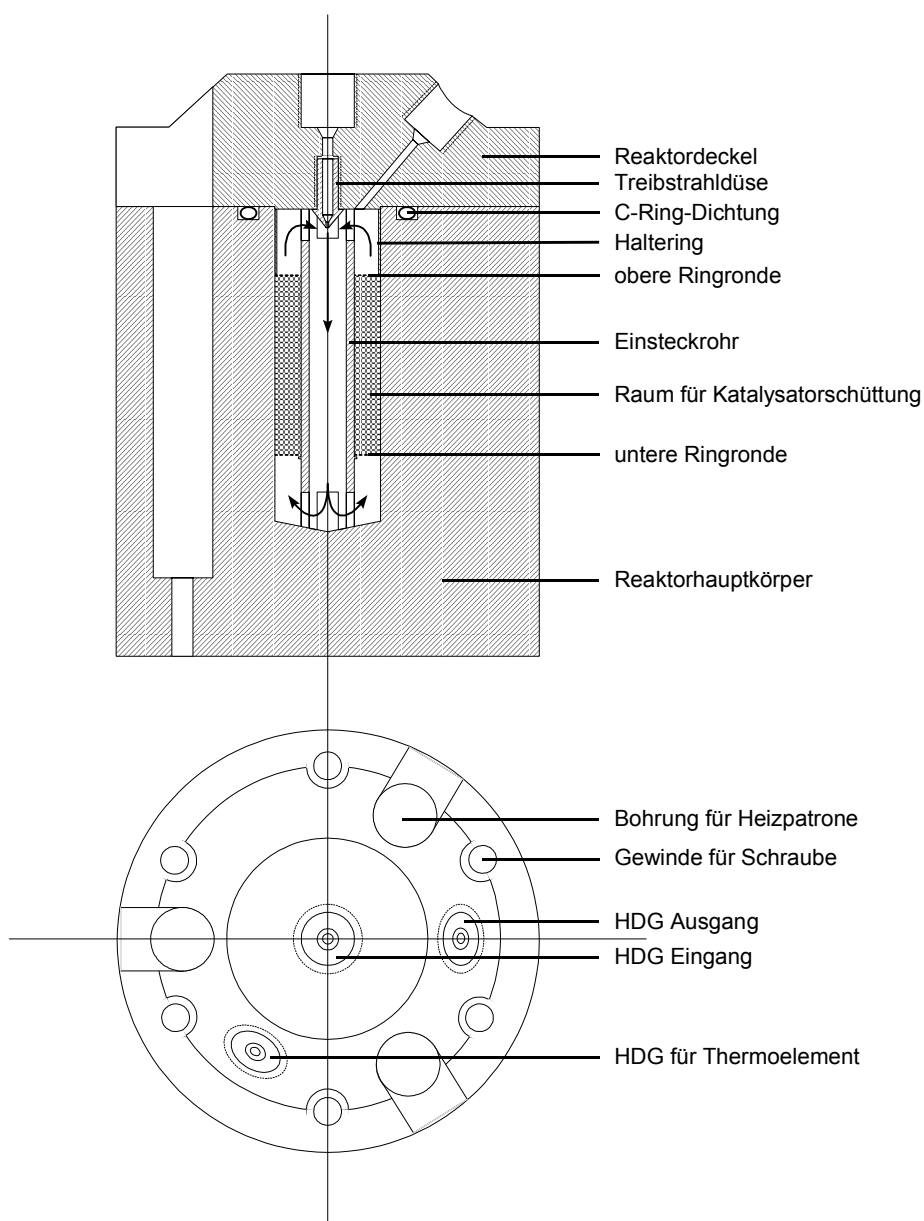
Eine Verkürzung dieses Reaktor um 40 % (Modell 4, s. Tabelle 5-3) führte wieder zu einer deutlichen Verbesserung des Verweilzeit-Verhaltens (s. Abb. 5-5). Modell 4 besitzt ein Volumen von 16 cm<sup>3</sup>, wobei maximal ca. 8 cm<sup>3</sup> im Ringspalt zur Aufnahme von Katalysatorpartikeln ausgefüllt werden können. Mit den Abmessungen dieses Modells konnte nun der eigentliche Reaktor für heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser gebaut werden.



**Abb. 5-5:** Verweilzeitverhalten aller Modell-Treibstrahlkreislaufreaktoren aus Glas bei einer Verweilzeit von 30 s und 3 g Glasperlen ( $\varnothing = 2$  mm) im Ringspalt.

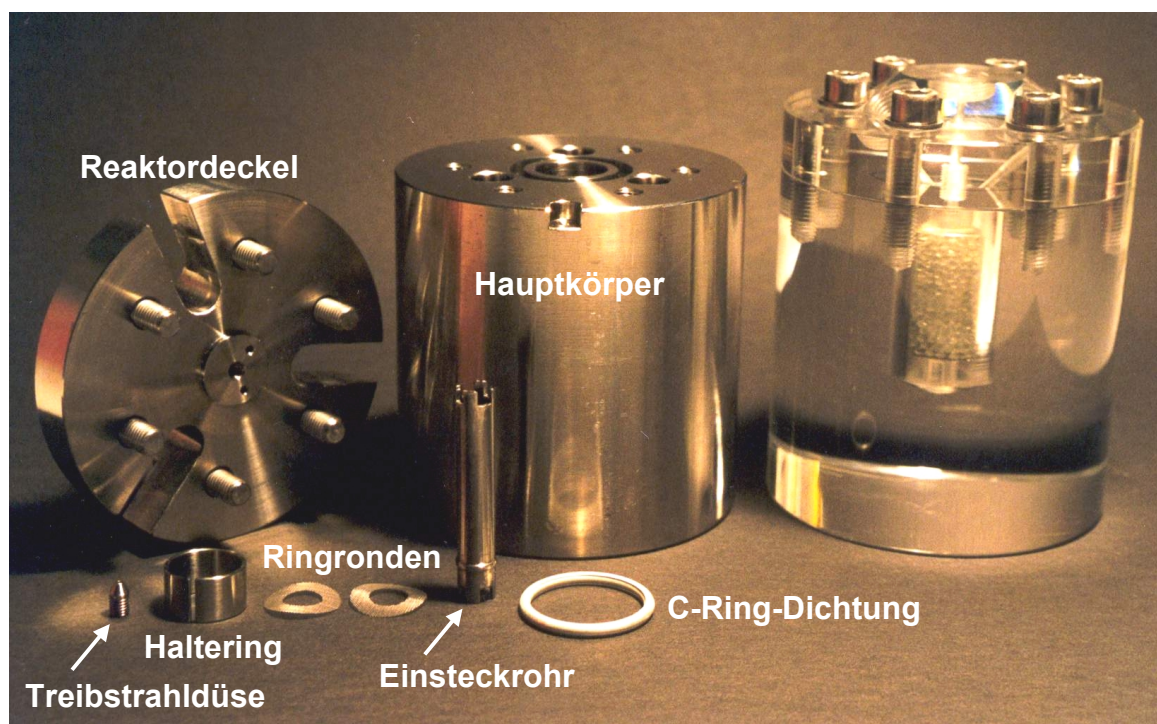
### 5.2.2 Bau

Als Werkstoffe für den Bau des Reaktors wurden Nickelbasislegierungen verwendet. Wenn nicht anders angegeben, wurde das Material Inconel 625<sup>®</sup> benutzt. Dieses hat sich in überkritischem Wasser sowohl unter sauren als auch sauerstoffhaltigen Bedingungen bewährt und eine ausreichende Korrosionsstabilität gezeigt.<sup>[188]</sup> Abbildung 5-6 zeigt eine Schnittzeichnung des gebauten Reaktors. Die verwendeten Bauteile mit Herstellerverzeichnis sind im Anhang 13.1 aufgeführt.



**Abb. 5-6:** Schnittzeichnung des gebauten Treibstrahlkreislaufreaktors für heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser. HDG: Hochdruckgewinde. Die verwendeten Maße entsprechen denen des Modells 4 in Tabelle 5-3. Weitere Erläuterungen s. Text.

Im zylindrischen Hauptkörper befinden sich neben der Reaktorbohrung auch die Bohrungen für drei Heizpatronen. Der Deckel besitzt drei Gewinde für Hochdruckverschraubungen (Eingang, Ausgang, Anschluß für das Thermoelement) und wird mit sechs warmfesten Schrauben am Hauptkörper befestigt (Drehmoment: 18 Nm pro Schraube). Als Dichtung dient ein federunterstützter C-Ring aus dem silberbeschichteten Material Inconel X-750<sup>®</sup>. Die Treibstrahldüse wird ebenfalls in den Deckel eingeschraubt und kann bei Verschleiß einfach gewechselt werden. Das Einsteckrohr ragt vom Reaktordeckel zum -boden und verfügt an beiden Enden über vier ausgefräste Öffnungen. Zur axialen Führung dienen die auch als Katalysatorschüttungsträger verwendeten Ringronden aus dem Material Hastelloy C22<sup>®</sup>. Die untere Ringrunde wird dabei durch eine kantenförmige Erweiterung am Einsteckrohr gehalten.<sup>[189]</sup> Ein Spannring, der an die Wand der Reaktorbohrung im Hauptkörper geklemmt wird, sichert die obere Ringrunde. Die Ringronden haben eine Maschenweite von 0,25 mm und einen Drahtdurchmesser von 0,1 mm. Es wurden schon Netze mit 0,025 mm Maschenweite in vergleichbaren Reaktoren eingesetzt.<sup>[190]</sup> Die Temperatur wird mittels eines Inconel 600<sup>®</sup>-ummantelten NiCr-Ni-Thermoelements in der Nähe des Reaktorausgangs gemessen. Ein Bild des fertigen Reaktors ist in Abbildung 5-7 zu sehen.



**Abb. 5-7:** Treibstrahlkreislaufreaktor für heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser. Im rechten Teil des Bildes ist ein 1 : 1-Modell des Reaktors aus Acrylglas im zusammengebauten Zustand zu sehen. Der Raum für die Katalysatorschüttung ist vollständig mit Glasperlen ausgefüllt.



### 5.2.3 Durchmischungs- und Verweilzeitverhalten

Die Vermischung im gebauten Treibstrahlkreislaufreaktor wird durch die Umlenkungen und Einbauten erzielt. Die relativ niedrige Viskosität und Dichte von überkritischem Wasser gewährleistet, daß ein hoher Grad an Mikrovermischung vorliegt.<sup>[191, 192]</sup> Zur visuellen Beobachtung des Durchmischungsverhaltens wurden in dem 1 : 1-Modell aus Acrylglas Stoßmarkierungen mit einem Farbstoff bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Dafür wurden die für die Hochdruckanlage vorgesehenen Membranpumpen verwendet (s. Abb. 6-4).

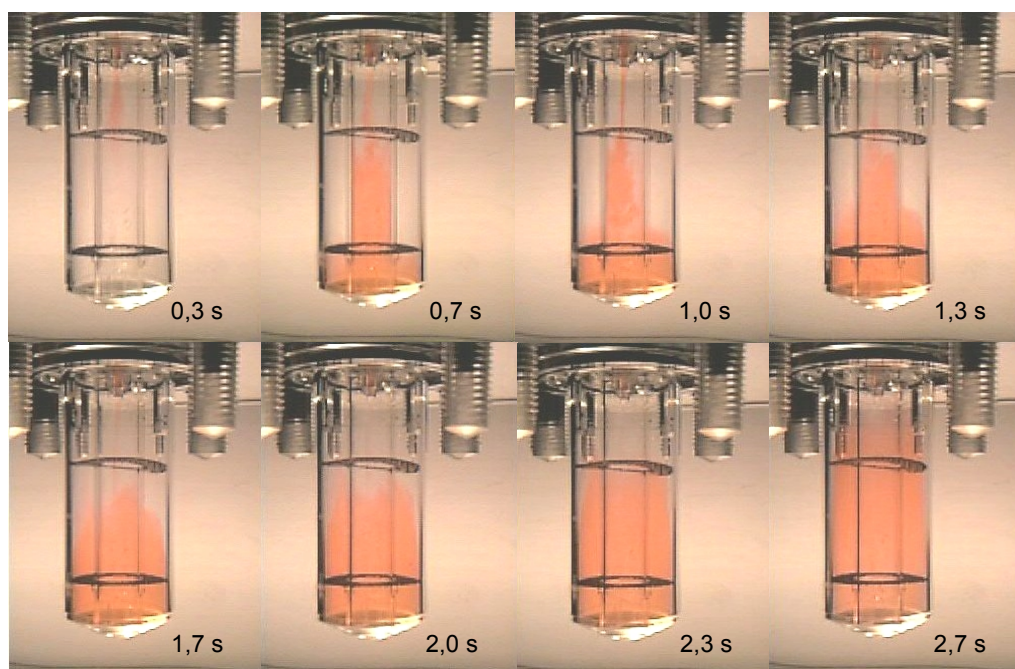
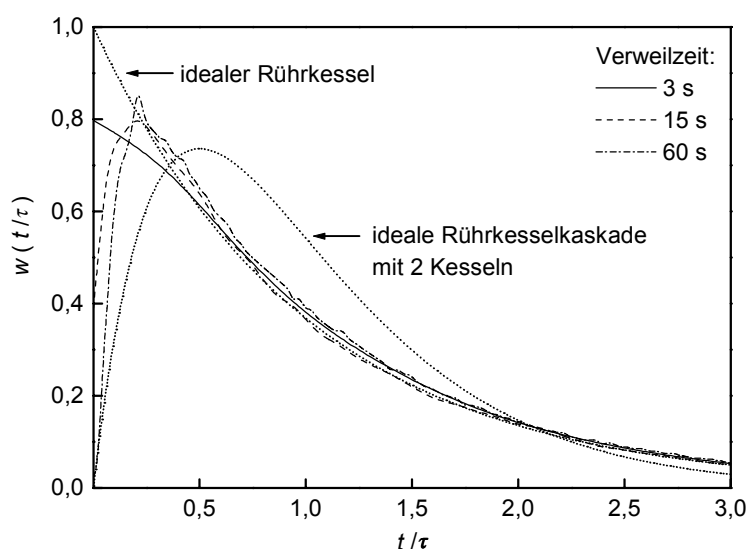


Abb. 5-8: Durchmischungsverhalten des verwendeten Treibstrahlkreislaufreaktors aufgenommen an einem 1 : 1-Modell aus Acrylglas bei Umgebungsdruck und -temperatur und einem Massenstrom der einer Verweilzeit von 30 s entspricht.

Bei einem konstanten Massenstrom an Wasser wurde durch ein Septum in das Kreuzstück vor dem Modellreaktor ein Farbstoff stoßartig injiziert und dessen Verlauf mit Hilfe einer Digitalkamera visuell erfaßt (s. Abb. 5-8). Bei dem eingestellten Strom, der einer Verweilzeit von 30 s entspricht, tritt die injizierte Farbe nach 0,3 s durch die Düse in den Reaktor ein, strömt im Innenraum des Einsteckrohres nach unten, wird am Boden umgelenkt und fließt im Außenraum wieder nach oben. Nach etwa 3 s ist die Farbe einmal im Reaktor umgelaufen. Im folgenden nimmt die Intensität der homogen farbigen Lösung kontinuierlich ab und nicht schlagartig, wie es bei einer Kolbenströmung der Fall wäre. Diese Versuche wurden bei unterschiedlichen Verweilzeiten und mit Formkörpern im Außenraum (z. B. Glasperlen,  $\varnothing = 2 \text{ mm}$ )

durchgeführt. Bei keinem dieser Versuche waren Totzonen oder sonstige Unregelmäßigkeiten zu erkennen.

Um das Verweilzeitverhalten zu erfassen wurden in gleicher Weise Stoßmarkierungen mit Essigsäure als Markierungssubstanz am gebauten Hochdruckreaktor durchgeführt. Die zeitliche Konzentrationsänderung an Essigsäure wurde direkt am Reaktorausgang mit einer Leitfähigkeitsmeßzelle detektiert (s. Kap. 6.2 und Abb. 6-4). Die experimentell erhaltenen Verweilzeit-Verteilungskurven approximieren sehr gut ein ideales Rührkesselverhalten (s. Abb. 5-9). Vor allem bei kurzen Verweilzeiten ist der verwendete Reaktor praktisch als ideal anzusehen.



**Abb. 5-9:** Experimentell ermittelte Verweilzeit-Verteilungskurven bei Umgebungsdruck und -temperatur des verwendeten Treibstrahlkreislaufreaktors bei drei Verweilzeiten im Vergleich zu den Verweilzeit-Verteilungskurven idealer Reaktortypen. Weitere Erläuterungen s. Text.

Die Messung des Verweilzeitverhaltens unter realen Reaktionsbedingungen (z. B. 30 MPa, 400 °C) erwies sich als nicht auswertbar. Die vorhandenen Totvolumina der notwendigen Zuleitungen (Kühl- und Entspannungsteil, s. Kap. 6.2 und Abb. 6-4) und die durch die Kühlung bedingten Dichtefluktuationen machten die Auswertung unmöglich.<sup>[8]</sup> Da die Dichte der Reaktionslösung unter Reaktionsbedingungen niedriger und der Volumenstrom somit höher ist, sollte das Verweilzeit-Verhalten noch besser dem eines idealen Rührkessels entsprechen. Dies bestätigen auch Verweilzeitversuche mit überkritischem Kohlendioxid, die in einer ähnlichen Anlage mit dem gleichen Reaktor durchgeführt wurden.<sup>[193]</sup>

### 5.2.4 Hydrodynamisches Verhalten

Das hydrodynamische Verhalten des Treibstrahlkreislaufreaktors wird durch eine zeitliche Impulsänderungsbilanz beschrieben:<sup>[184]</sup>

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Delta(mu)) = \dot{m} \cdot u_{\text{ein}} - \dot{m} \cdot u_{\text{aus}} = \sum_i \Delta p_i A_i \quad (5-1)$$

$$\begin{aligned} \dot{m} &= \text{Massenstrom in kg s}^{-1} \\ u_{\text{ein}} &= \text{Strömungsgeschwindigkeit am Reaktoreingang in m s}^{-1} \\ u_{\text{aus}} &= \text{Strömungsgeschwindigkeit am Rektorausgang in m s}^{-1} \\ \Delta p_i &= \text{Druckabfall im Reaktorelement i in Pa} \\ A_i &= \text{Durchströmte Fläche im Reaktorelement i in m}^2 \end{aligned}$$

mit:

$$\Delta p_i = \xi_i \cdot \frac{1}{2} \rho u_i^2 \quad (5-2)$$

$$\begin{aligned} \xi_i &= \text{Widerstandsbeiwert für das Reaktorelement i} \\ \rho &= \text{Dichte des im Reaktor strömenden Mediums in kg m}^{-3} \\ u_i &= \text{Strömungsgeschwindigkeit im Reaktorelement i in m s}^{-1} \end{aligned}$$

Der Index i erstreckt sich hierbei auf die Reaktorelemente:<sup>[187]</sup> Düse, Einsteckrohr, Ringspalt im Außenbereich, untere und obere Umlenkung, Ringronden und Katalysatorschüttung. Je geringer der entsprechende Widerstandsbeiwert ist, desto ungehinderter ist die Kreislaufströmung und um so größer ist das Kreislaufverhältnis.

### 5.2.5 Druckverluste

Beim Treibstrahlkreislaufreaktor ergeben sich Druckverluste vor und in der Düse sowie beim Austritt aus der Düse, weiterhin durch Umlenkung um die Stirnkanten des Einsteckrohres und beim Durchströmen der Ringronden und einer Katalysatorschüttung. Die Druckverluste, die beim Durchströmen des Einsteckrohres und des Ringspaltes im Außenraum auftreten, sind zu vernachlässigen.

Der Druckverlust vor der Düse entsteht durch die plötzliche Verengung des Zulaufrohres.<sup>[194]</sup>

$$\Delta p_v = \xi_v \cdot \frac{1}{2} \rho u_v^2 = 0,5 \left( 1 - \frac{A_d}{A_z} \right) \cdot \frac{1}{2} \rho u_v^2 \quad (5-3)$$

$\Delta p_v$  = Druckabfall durch Verengung des Zulaufrohres vor der Düse in Pa

$\xi_v$  = Widerstandsbeiwert für die Verengung des Zulaufrohres vor der Düse

$u_v$  = Strömungsgeschwindigkeit vor der Verengung des Zulaufrohres in  $\text{m s}^{-1}$

$A_d$  = Düsenquerschnittsfläche in  $\text{m}^2$

$A_z$  = Querschnittsfläche des Zulaufrohres in  $\text{m}^2$

mit:

$$u_v = \frac{1}{A_z} \cdot \dot{V}_0 = \frac{4}{\pi D_z^2} \cdot \frac{\dot{m}_0}{\rho} \quad (5-4)$$

$\dot{V}_0$  = Volumenstrom des Zulaufs in  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

$D_z$  = Innendurchmesser des Zulaufrohres in m

$\dot{m}_0$  = Massenstrom des Zulaufs in  $\text{kg s}^{-1}$

In der Düse ergibt sich ein Druckverlust durch die turbulente Rohrströmung:<sup>[194]</sup>

$$\Delta p_d = \xi_d \cdot \frac{1}{2} \rho u_d^2 = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{1}{2} \rho u_d^2 \quad (5-5)$$

$\Delta p_d$  = Druckabfall längs der Düse in Pa

$\xi_d$  = Widerstandsbeiwert längs der Düse

$u_d$  = Strömungsgeschwindigkeit in der Düsenbohrung in  $\text{m s}^{-1}$

$\lambda$  = dimensionslose Reibungszahl

$l$  = Länge der Düsenbohrung in m

$d$  = Durchmesser der Düsenbohrung in m

mit:

$$\lambda = \frac{0,316}{Re^{0,25}} \quad (5-6)$$

$Re$  = Reynoldszahl

und:

$$Re = \frac{u_d \cdot d}{\nu} \quad (5-7)$$

$\nu$  = kinematische Viskosität des strömenden Mediums in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

sowie:

$$u_d = \frac{1}{A_d} \cdot \dot{V}_0 = \frac{4}{\pi d^2} \cdot \frac{\dot{m}_0}{\rho} \quad (5-8)$$

Beim Austritt aus dem Düsenende ergibt sich ein Druckverlust durch die Erweiterung zum Treibstrahl ( $\xi_E$  erhält man aus der Literatur):<sup>[194]</sup>

$$\Delta p_E = \xi_E \cdot \frac{1}{2} \rho u_d^2 = 0,25 \cdot \frac{1}{2} \rho u_d^2 \quad (5-9)$$

$\Delta p_E$  = Druckabfall durch Erweiterung zum Treibstrahl in Pa

$\xi_E$  = Widerstandsbeiwert durch Erweiterung zum Treibstrahl

Bei Umlenkung an der Stirnkante des Einsteckrohres um  $180^\circ$  tritt ein Druckverlust auf, der folgendermaßen ermittelt werden kann ( $\xi_U$  wird aus einem Diagramm abgelesen):<sup>[189, 195]</sup>

$$\Delta p_U = \xi_U \cdot \frac{1}{2} \rho u_U^2 = 4,5 \cdot \frac{1}{2} \rho u_U^2 \quad (5-10)$$

$\Delta p_U$  = Druckverlust durch Umlenkung der Strömung in Pa

$\xi_U$  = Widerstandsbeiwert durch Umlenkung der Strömung<sup>[195]</sup>

$u_U$  = Strömungsgeschwindigkeit nach der Umlenkung in  $\text{m s}^{-1}$

mit:

$$u_U = \frac{1}{A_A} \cdot (1 + R) \dot{V}_0 = \frac{4}{\pi D^2} \cdot \frac{(1 + R) \dot{m}_0}{\rho} \quad (5-11)$$

$A_A$  = Querschnittsfläche des Reaktors in  $\text{m}^2$

$R$  = Kreislaufverhältnis

$D$  = Durchmesser des Reaktors in m

Der Druckverlust durch die Ringronden (Anströmboden) berechnet sich gemäß:<sup>[185]</sup>

$$\Delta p_R = \xi_R \cdot \frac{1}{2} \rho u_R^2 = 6 \frac{(1-f)}{f^2} \left( \frac{1}{f} \frac{u_R \cdot d_R}{v} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{1}{2} \rho u_R^2 \quad (5-12)$$

- $\Delta p_R$  = Druckverlust bei Strömung durch die Ringronden in Pa  
 $\xi_R$  = Widerstandsbeiwert bei Strömung durch die Ringronden  
 $u_R$  = Strömungsgeschwindigkeit im leeren Ringspalt des Reaktors in  $\text{m s}^{-1}$   
 $f$  = relative offene Ringrondenfläche in  $\text{m}^2 \text{m}^{-2}$   
 $d_R$  = Drahtdurchmesser der Ringronde in m

für:

$$60 \leq \left( \frac{1}{f} \frac{u_R \cdot d_R}{v} \right) \leq 600$$

mit:

$$u_R = \frac{1}{A_R} \cdot (1+R) \dot{V}_0 = \frac{4}{\pi (D^2 - (D_E + s)^2)} \cdot \frac{(1+R) \dot{m}_0}{\rho} \quad (5-13)$$

- $A_R$  = Querschnittsfläche des Ringspaltes in  $\text{m}^2$   
 $D_E$  = Mittlerer Durchmesser des Einsteckrohres in m  
 $s$  = Wandstärke des Einsteckrohres in m

Der Druckverlust in der Katalysatorschüttung lässt sich mit folgender Beziehung, die exakt für eine Zufallsschüttung gilt, berechnen:<sup>[192, 196, 197]</sup>

$$\Delta p_{\text{Kat}} = \xi_{\text{Kat}} \cdot \frac{1}{2} \rho u_R^2 = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \left[ 150 \frac{(1-\varepsilon)}{Re_p} + 4,2 \left( \frac{1-\varepsilon}{Re_p} \right)^{\frac{1}{6}} \right] \cdot \frac{2 h_{\text{Kat}}}{\bar{d}_p} \cdot \frac{1}{2} \rho u_R^2 \quad (5-14)$$

- $\Delta p_{\text{Kat}}$  = Druckabfall in der Katalysatorschüttung in Pa  
 $\xi_{\text{Kat}}$  = Widerstandsbeiwert der Katalysatorschüttung  
 $\varepsilon$  = relatives Zwischenkornvolumen  
 $h_{\text{Kat}}$  = Höhe der Katalysatorschüttung in m  
 $Re_p$  = Reynoldszahl für Partikel  
 $\bar{d}_p$  = mittlerer Partikeldurchmesser des Katalysatorkorns in m

für:

$$0,1 < \frac{Re_p}{1 - \varepsilon} \leq 10000$$

wobei:

$$Re_p = \frac{u_R \cdot \bar{d}_p}{\nu} \quad (5-15)$$

und:

$$\bar{d}_p = \frac{6 \cdot V_p}{A_p} = \frac{6 \cdot a \cdot b \cdot c}{2 \cdot (a \cdot b + b \cdot c + c \cdot a)} \quad (5-16)$$

$V_p$  = Partikelvolumen in  $m^3$

$A_p$  = äußere Oberfläche des Partikels in  $m^2$

$a$  = Länge eines Katalysatorblättchens in m

$b$  = Breite eines Katalysatorblättchens in m

$c$  = Stärke eines Katalysatorblättchens in m

Die benötigten Daten zur Berechnung der einzelnen Druckverluste im gebauten Treibstrahlkreislaufreaktor sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Dabei sind für die Dichte und die kinematische Viskosität des strömenden Mediums die Werte bei typisch angestrebten Reaktionsbedingungen (30 MPa und 400 °C) angegeben.<sup>[64, 198]</sup> Der angegebene Massenstrom von  $6 \text{ kg h}^{-1}$  ist ebenfalls typisch für die durchzuführenden Versuche. Bei noch größerem Massenstrom und kleinerer Dichte (geringerer Druck und höhere Temperatur) wird der Gesamtdruckverlust natürlich größer. Als Abmessungen für die Katalysatorpartikel werden die der verwendeten Blechkatalysatoren (s. Kap. 10.1) verwendet.

**Tabelle 5-4: Daten zur Berechnung der einzelnen Druckverluste im Treibstrahlkreislaufreaktor.**

Beschreibung	Formelzeichen	Wert
Dichte des strömenden Mediums	$\rho$	$358,05 \text{ kg m}^{-3}$
kinematische Viskosität des strömenden Mediums	$\nu$	$0,123 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Massenstrom	$\dot{m}_0$	$1,667 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$
Kreislaufverhältnis (s. Kap. 5.2.6)	$R$	8,7
Innendurchmesser des Zulaufrohres	$D_Z$	$2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Durchmesser der Düsenbohrung	$d$	$0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Länge der Düsenbohrung	$l$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Durchmesser des Reaktors	$D$	0,02 m
Mittlerer Durchmesser des Einsteckrohres	$D_E$	$9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Wandstärke des Einsteckrohres	$s$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Drahtdurchmesser der Ringronde	$d_R$	$0,25 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
relative offene Ringrondenfläche	$f$	$0,51 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$
relatives Zwischenkornvolumen	$\varepsilon$	0,4
Höhe der Katalysatorschüttung	$h_{\text{Kat}}$	0,01 m
Länge eines Katalysatorblättchens	$a$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Breite eines Katalysatorblättchens	$b$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
Stärke eines Katalysatorblättchens	$c$	$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Die Druckverluste bei den einzelnen Elementen des Treibstrahlkreislaufreaktors sind in Tabelle 5-5 dargestellt. Der Hauptdruckverlust entsteht erwartungsgemäß beim Austritt aus der Düse durch die Erweiterung zum Treibstrahl. Die Druckverluste vor und in der Düse sowie in der Katalysatorschüttung machen zusammengekommen nur etwa 15 % des gesamten



Druckverlustes aus. Die Druckverluste durch die Umlenkungen um die Stirnkanten des Einsteckrohres und bei der Durchströmung der Ringronden sind hingegen vernachlässigbar gering. Vergleichsweise liegt der Druckabfall bei einem Strömungsrohrreaktor bei 3000 Pa.<sup>[199]</sup>

**Tabelle 5-5: Ermittelte Druckverluste im gebauten Treibstrahlkreislaufreaktor unter Zuhilfenahme der Gleichungen (5-3) bis (5-16) und den Daten aus Tabelle 5-4.**

Beschreibung	Formelzeichen	Druckverlust in Pa	Relativer Druckverlust in %
Verengung Zulaufrohr	$\Delta p_V$	179	1,2
In der Düse	$\Delta p_d$	759	5,3
Erweiterung zum Treibstrahl	$\Delta p_E$	12131	84,3
Umlenkung (zweimal)	$\Delta p_U \cdot 2$	33	0,2
Ringronden (zwei)	$\Delta p_R \cdot 2$	11	0,1
Katalysatorschüttung	$\Delta p_{Kat}$	1273	8,9
Gesamtdruckverlust	$\Delta p(ges)$	14386	100,0

### 5.2.6 Kreislaufverhältnis

Bei minimal erreichbarem Widerstandsbeiwert für die Umlaufströmung sind Kreislaufverhältnisse in leeren Treibstrahlkreislaufreaktoren von  $R = 0,8 \dots 0,9 D \cdot d^{-1}$  für eine Reaktorhöhe von  $H = 5D$  erzielbar.<sup>[186, 187]</sup> Bei kürzeren Treibstrahlkreislaufreaktoren ( $H = 2,5D$ ) können hingegen größere Kreislaufverhältnisse von  $R = 1,3 D \cdot d^{-1}$  erreicht werden.<sup>[200]</sup> Da bei Verwendung einer Katalysatorschüttung der Widerstandsbeiwert größer und das Kreislaufverhältnis somit kleiner wird, bietet es sich auch aus diesem Grund an, einen Treibstrahlkreislaufreaktor so kurz wie möglich zu konstruieren.

Das Kreislaufverhältnis konnte durch Bestimmung der Frontgeschwindigkeit eines Farbstoffes in dem maßstabsgetreuen Reaktormodell aus Acrylglas ermittelt werden. Die experimentelle Vorgehensweise ist zu der in Kapitel 5.2.3 beschriebenen analog. Es wurden Versuche bei unterschiedlichen Massenströmen sowohl mit und ohne Glasperlen ( $\varnothing = 2 \text{ mm}$ ) unterschiedlicher Schütthöhe im Ringspalt durchgeführt. Aus den erhaltenen Bildsequenzen der Digitalkamera wurde geometrisch die Frontgeschwindigkeit bestimmt. Mit der Frontge-

schwindigkeit kann der Kreislaufstrom und anschließend mit dem vorgegebenen Zulaufstrom das Kreislaufverhältnis berechnet werden (s. Abb. 5-1 und Gl. (5-13)).

Die erhaltenen Ergebnisse (s. Tabelle 5-6) zeigen, daß mit steigendem Zulaufstrom das Kreislaufverhältnis zunimmt. Das maximal erreichbare Kreislaufverhältnis ist durch die vorgegebene Geometrie begrenzt.<sup>[187]</sup> Bei den Versuchen mit einer Schüttung aus Glasperlen (Modellpartikel für einen Katalysator) im Reaktormodell sinkt das Kreislaufverhältnis. Wird diese Schüttung auf 10 mm Schütthöhe begrenzt, so ist auch bei kleineren Zulaufströmen noch ein ausreichendes Kreislaufverhältnis  $R \geq 4,5$  erzielbar. Bei gleichem Zulaufstrom gelten die Ergebnisse bei Umgebungsbedingungen auch für den Betrieb bei Reaktionsbedingungen, weil das Kreislaufverhältnis durch den Massenstrom (Impulssatz) bestimmt wird.

**Tabelle 5-6: Experimentell ermittelte Kreislaufverhältnisse im Modellreaktor bei Umgebungsbedingungen ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $p = 0,1\text{ MPa}$ ) und unterschiedlichen Massenströmen.**

Zulaufstrom	Geschwindigkeit im Ringspalt	Kreislaufstrom	Kreislaufverhältnis
$\dot{m}_0$ in $\text{kg h}^{-1}$	$u_R$ in $\text{cm s}^{-1}$	$\dot{m}_R$ in $\text{kg h}^{-1}$	$R$
leerer Reaktor			
2	1,5	16,7	5,3
4	4,5	34,1	8,5
6	8,2	63,3	10,6
Füllung mit Glaskugeln ( $\varnothing 2\text{ mm}$ ) Schütthöhe 10 mm			
2	1,3	9,0	4,5
4	4,0	29,8	7,5
6	6,9	52,4	8,7
Füllung mit Glaskugeln ( $\varnothing 2\text{ mm}$ ) Schütthöhe 26 mm (Maximalhöhe)			
2	0,7	3,9	2,0
4	2,6	18,0	4,5
6	4,6	32,9	5,5

## **6 Hochdruckanlagen**

### **6.1 Übersicht der konstruierten und verwendeten Hochdruckanlagen**

Im Rahmen dieser Arbeit fanden drei Hochdruckanlagen Verwendung, die für die Untersuchungsgebiete Kinetik, Mischphasenthermodynamik und Korrosion in überkritischem Wasser konstruiert wurden.

Der Schwerpunkt lag hierbei beim Aufbau einer kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage, mit der nach Fertigstellung und Inbetriebnahme die Partialoxidationen von Methanol, Methan und Propylen mit und ohne Heterogenkatalysator in überkritischem Wasser untersucht wurden. Diese Anlage ist darüber hinaus universell für Reaktionen in überkritischem Wasser unter Einsatz von organischen Flüssigkeiten, Gasen oder Flüssiggasen mit und ohne Zusatz von Sauerstoff verwendbar. Die maximal einstellbaren Parameter der Anlage betragen 40 MPa und 500 °C und es können Verweilzeiten im Reaktor zwischen 0,5 und 60 s erzielt werden.

Des weiteren wurde eine vorhandene kontinuierlich betriebene Hochdruckanlage zur Untersuchung von Korrosionserscheinungen in überkritischem Wasser verwendet und eine Anlage zur Bestimmung von Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer wäßriger Systeme neu-konstruiert. Diese beiden Anlagen wurden für Drücke bis 50 MPa und ebenfalls für Temperaturen bis 500 °C ausgelegt.

### **6.2 Kontinuierlich betriebene Hochdruckanlage für heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser**

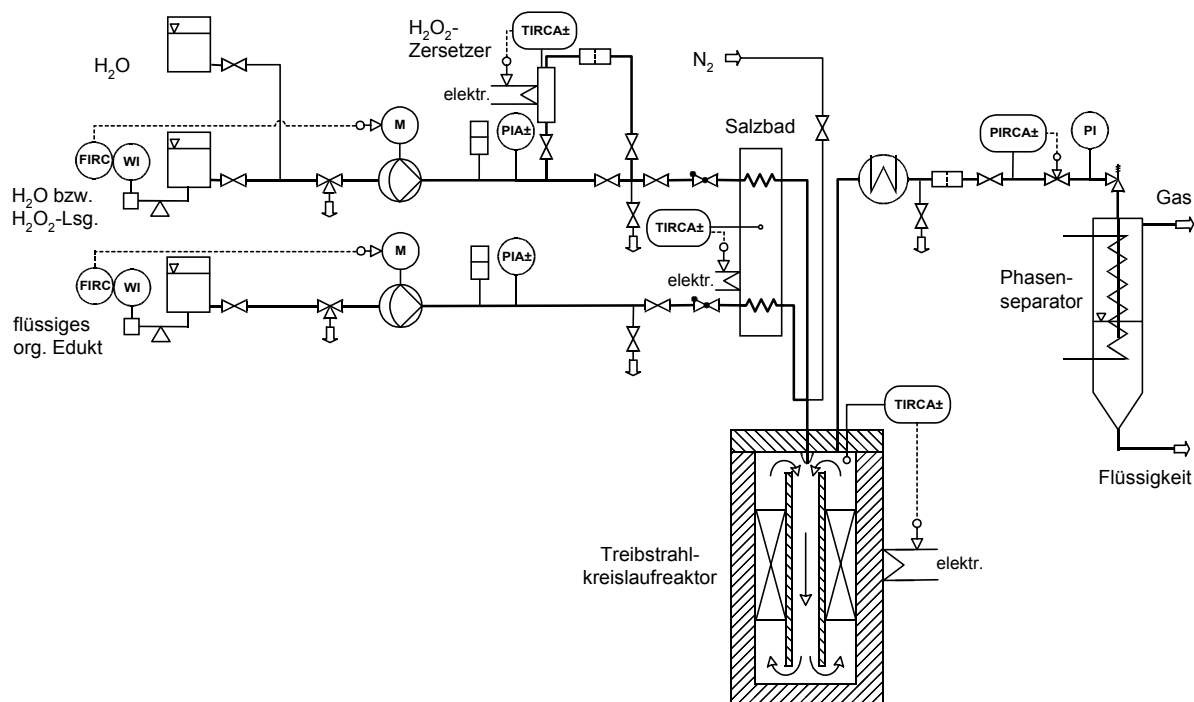
Zur Durchführung von heterogen katalysierten Partialoxidationen in überkritischem Wasser wurde eine kontinuierlich betriebene Hochdruckanlage aufgebaut. Das Fließbild der Anlage wurde zwecks Übersichtlichkeit in fünf Teile aufgeteilt (s. Abb. 6-1 bis 6-5). Da sowohl organische Flüssigkeiten, Gase als auch Flüssiggase förderbar sind, ergibt sich je nach Aggre-

gatzustand des organischen Edukts eine entsprechende Förderungs- und Komprimiereinheit (s. Abb. 6-1 bis 6-3). (Im hinteren Umschlag dieses Buches befindet sich zusätzlich ein Fließbild, das alle Förderungs- und Komprimiereinheiten enthält). Die Art und Weise in der Wasser oder die als Sauerstoffquelle verwendete Wasserstoffperoxidlösung gefördert und komprimiert wird, ist dabei immer gleich. Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des verwendeten Reaktors ist ebenfalls ein entsprechender Aufbau nötig (s. Abb. 6-4). Der Umbau der Anlage von einem vorhandenen Aufbau zum gewünschten ist in wenigen Stunden problemlos durchführbar. Der weitere Verlauf der gasförmigen und flüssigen Reaktorausträge nach der Phasentrennung ist in Abbildung 6-5 dargestellt. Im Folgenden wird der grundlegende Aufbau der Anlage beschrieben. Eine Zusammenstellung der Hauptkomponenten mit ihren wichtigsten Kenngrößen befindet sich in Tabelle 6-1. Die verwendeten Bauteile mit Herstellerverzeichnis sind im Anhang 13.1 aufgeführt.

Kernstück dieser Hochdruckanlage ist ein elektrisch beheizbarer Treibstrahlkreislaufreaktor, der für die Betriebsbedingungen:  $p_{\max} = 50 \text{ MPa}$ ,  $T_{\max} = 500 \text{ °C}$  und  $\tau = 0,5 \text{ bis } 60 \text{ s}$  konstruiert wurde. Die Auswahl und Auslegung des Reaktors war ein Hauptpunkt bei der Planungs- und Entwicklungsphase der Anlage. In Kapitel 5 wird darauf näher eingegangen.

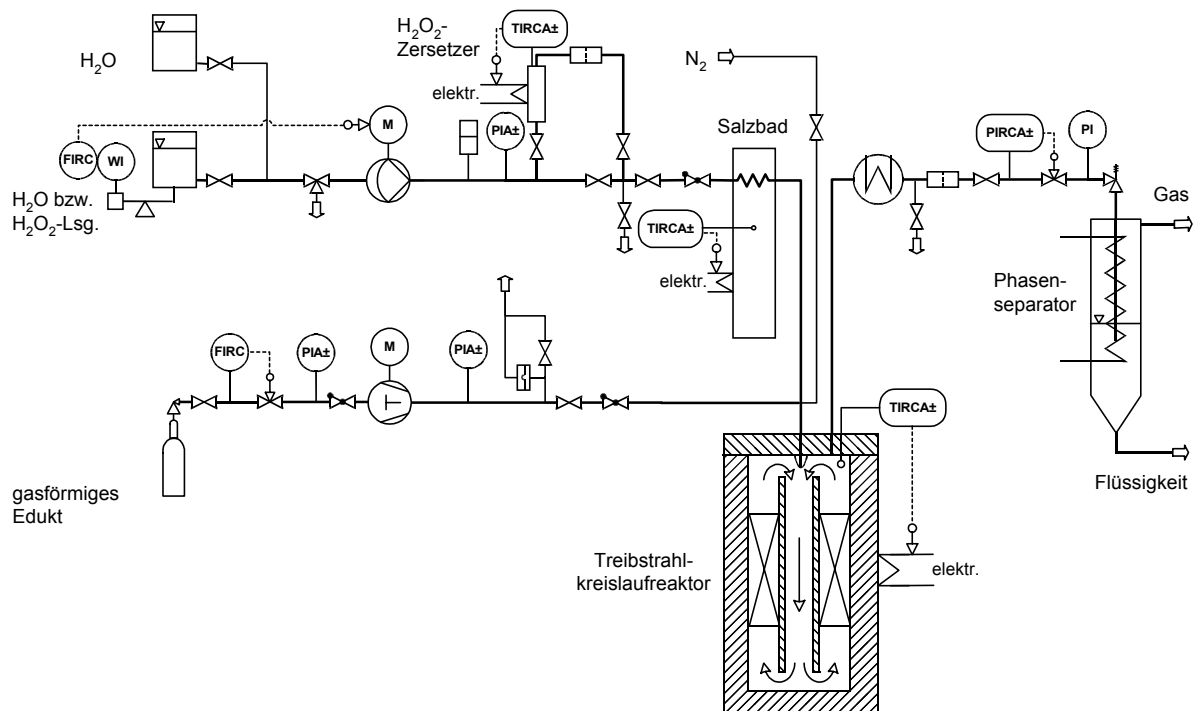
Als Sauerstoffquelle dient eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung, welche in einem vorgeschalteten elektrisch beheizbaren Strömungsrohrreaktor bei  $250 \text{ °C}$  Wandtemperatur quantitativ in molekularen Sauerstoff und Wasser zersetzt wird.<sup>[85, 94]</sup> Dies konnte bei Wasserstoffperoxid-Konzentrationen bis  $5 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$  und Massenströmen bis  $200 \text{ g min}^{-1}$  mit einer schwefelsauren Titan(IV)-chloridlösung bestätigt werden. Die in der Reagenzlösung vorliegenden farblosen  $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ -Ionen werden bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxid in orangegelbe hydratisierte  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]^+$ -Ionen überführt.<sup>[201]</sup> Diese orangegelbe Färbung trat in Proben, die direkt nach dem Strömungsrohr entnommen wurden, nicht auf. Bei Reaktionen ohne Sauerstoff kann der Strömungsrohrreaktor als zusätzliche Vorheizung dienen oder durch entsprechende Ventileinstellung abgekoppelt werden.

Zur Förderung von Wasser bzw. Wasserstoffperoxidlösung und eines flüssigen organischen Edukts dienen Membranhochdruckpumpen. Die Massenströme lassen sich grob über die Pumpenhubeinstellung manuell einstellen. Die automatische Feineinstellung erfolgt mit Frequenzumrichtern, die die Drehzahl der Pumpenmotoren variieren. Dabei wird der jeweilige Massenstrom mit Hilfe einer Waage bestimmt. Um Druckpulsationen, die durch das taktweise Arbeiten der Membranpumpen hervorgerufen werden, zu vermeiden, wurden Blasen-Pulsationsdämpfer nach jeder Pumpe eingebaut. Für den Austausch eines Vorratsbehälters kann bei manueller Fördereinstellung kurzzeitig auf einen Behälter mit Wasser umgeschaltet werden (s. Abb. 6-1).



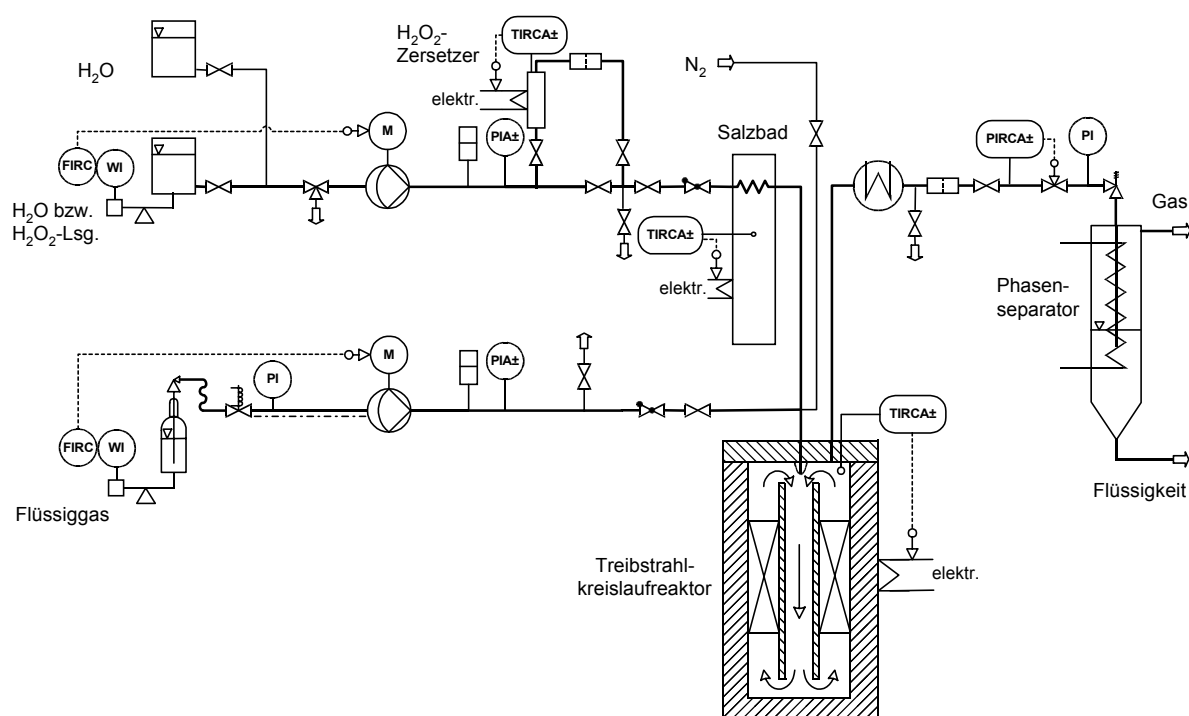
**Abb. 6-1:** Fließbild der kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage für heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser unter Verwendung eines flüssigen organischen Edukts.

Ein gasförmiges Edukt wird über einen Massendurchflußregler dosiert und von einem Kompressor angesaugt und verdichtet. Der Kompressor benötigt dabei einen Mindestvordruck von 2 MPa. Bei Unterschreitung dieses Wertes sorgt ein Grenzwert-Kontaktmanometer für eine sofortige Abschaltung des Kompressors, damit dieser keinen Schaden erleidet (s. Abb. 6-2).



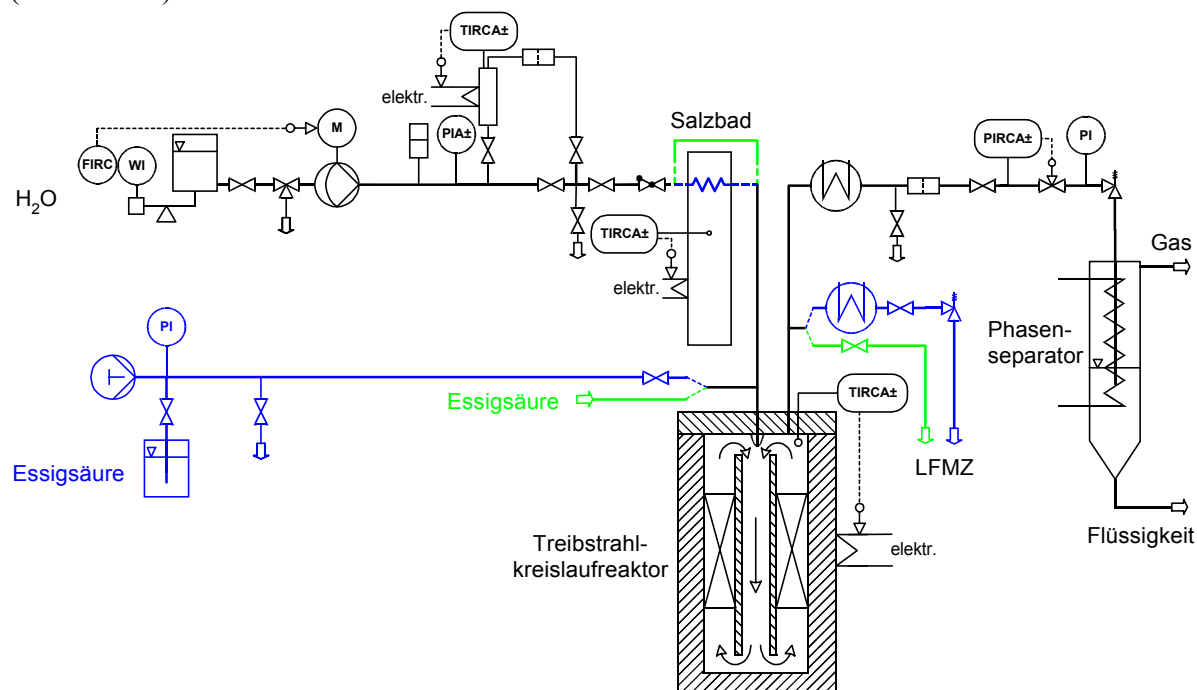
**Abb. 6-2:** Fließbild der kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage für heterogen katalysierte Partialoxida-tionen in überkritischem Wasser unter Verwendung eines gasförmigen Edukts.

Ein Flüssiggas wird mit Hilfe eines Steigrohres flüssig gefördert und mittels einer Membranhochdruckpumpe mit explosionsgeschütztem Motor komprimiert. Um ein Ausgasen vor und während der Komprimierung zu verhindern, wird die Rohrleitung zwischen Vorratsflasche und Pumpe sowie der Pumpenkopf gekühlt. Die Massenstromregelung funktioniert analog zu der von Wasser bzw. Wasserstoffperoxidlösung und flüssigen organischen Edukten. Die Entnahme des Flüssiggases erfolgt hierbei über eine spiralförmig gebogene Rohrleitung, um Schwingungen zu dämpfen, die das Waagensignal beeinträchtigen würden. Aus Sicherheitsgründen ist danach ein Magnetventil angebracht, das bei einem Alarmzustand die Förderleitung schließt. Auch bei diesem Aufbau befindet sich ein Blasen-Pulsationsdämpfer nach der Pumpe (s. Abb. 6-3).



**Abb. 6-3:** Fließbild der kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage für heterogen katalysierte Partialoxida-tionen in überkritischem Wasser unter Verwendung eines Flüssiggases als Edukt.

Die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Reaktors geschieht mit der Stoßmarkierungsmethode. Die Markierungssubstanz wird bei Umgebungsbedingungen mit einer Spritze durch ein Septum injiziert. Bei Reaktionsbedingungen wird sie mit Hilfe einer Spindelpresse auf Druck gebracht und durch Öffnen des Zuführungsventils injiziert. Nach dem Reaktor befindet sich zur Detektion eine Leitfähigkeitsmeßzelle. Vor dieser ist bei Messungen unter Reaktionsbedingungen ein Kühler und ein Überströmventil zur Druckentspannung angebracht (s. Abb. 6-4).

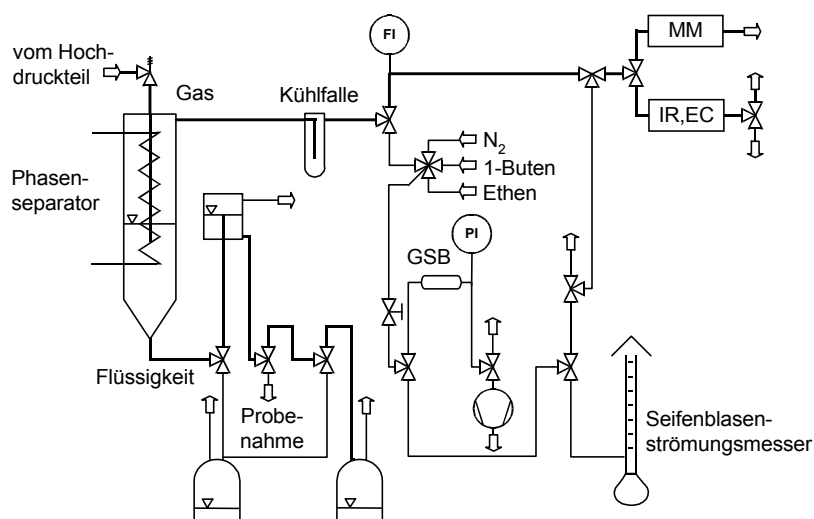


**Abb. 6-4:** Fließbild der kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage für heterogen katalysierte Partialoxida-tionen in überkritischem Wasser bei Stoßmarkierungsversuchen. **Blau:** Aufbau bei Reaktionsbedingungen. **Grün:** Aufbau bei Umgebungsbedingungen.

Flüssige Eduktströme werden in separaten Rohrschlangen durch eine elektrisch beheizte Salzbadschmelze auf Temperatur gebracht. Gasförmige Edukte und Flüssiggase werden aus Sicherheitsgründen nicht vorgeheizt. Unmittelbar vor dem Treibstrahlkreislaufreaktor werden die beiden jeweiligen Ströme in einem Kreuzstück zusammengeführt. Alle stark temperaturlasteten Rohrleitungen und Verbindungsstücke sind aus der Nickelbasislegierung Inconel 625<sup>®</sup> gefertigt. Nach der Reaktion wird die Reaktionsmischung in einem Doppelrohrwärmetauscher gekühlt und danach mehrstufig über ein pneumatisches Druckregelventil und ein federbelastetes Überströmventil auf Umgebungsdruck entspannt. Hierbei übernimmt das Überströmventil die Hauptdruckentspannung, um die mechanisch belasteten Teile des pneumatischen Regelventils vor Kavitation zu schützen. In einem gekühlten Phasenseparator wird



der Reaktorausstrag in gasförmige und flüssige Bestandteile getrennt (s. Abb. 6-1 bis 6-3). Zur vollständigen Abscheidung von Flüssigkeitsspuren wird der Abgasstrom durch eine Kühlfalle ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Kühlmedium: Ethanol) geleitet. Bei großen Gasmengen ( $> 300\text{ mL min}^{-1}$ ) wird der Volumenstrom in einer Gasuhr gemessen, bevor er zur Online-Analytik von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  geleitet wird (s. Kap. 8.2). Beträgt der Abgasstrom mehr als  $2000\text{ mL min}^{-1}$  muß ein Teilstrom vor den Analysegeräten abgezweigt werden (Vermeidung eines Druckanstieges infolge des Strömungswiderstandes durch die Geräte). Nach der Online-Analytik kann in einer Ausgangsleitung Abgas aufgefangen werden, z. B. für einen Knallgas-Test (s. Kap. 8.3). Bei kleineren Gasmengen findet die Volumenstrommessung in einem Seifenblasenströmungsmesser statt. Zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen und Epoxiden im gasförmigen Reaktorausstrag kann ein Teil des Gases in einem evakuierbaren Gassammelbehälter (sog. Gasmaus) aufgefangen werden. Ein hochempfindlicher Drucksensor mit elektronischer Anzeige ermöglicht die exakte Druckbestimmung. Für Kalibrierungszwecke und zur Befüllung mit internem Standard können verschiedene Gase über ein Fünf-Wegeventil dem Gassammelbehälter zugeführt werden (s. Kap. 7.1.1 und 8.4). Die Dosierung der Gase erfolgte über ein Feindosierventil von Hand. Um den Flüssigkeitspegel im Phasenseparator konstant zu halten (Vermeidung von Fehlern bei der Bestimmung des Abgasstroms), durchläuft der flüssige Reaktorausstrag ein Überlaufgefäß (siphonartiger Verschluß). Anschließend kann eine Probe für die Flüssigphasenanalytik (s. Kap. 8.4 bis 8.8) entnommen werden bevor die Flüssigkeit in einem Abfallbehälter aufgefangen wird (s. Abb. 6-5).



**Abb. 6-5:** Fließbild des Separationsteils der kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage für heterogenkatalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser; GSB: Gassammelbehälter, MM: magnetomechanische Sauerstoffanalytik, EC: elektrochemische Sauerstoffanalytik, IR: Infrarotspektroskopie zur Analyse von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ .

Die Druck- und Temperatureinstellung sowie die Regelung der einzelnen Eduktströme erfolgt über einen herkömmlichen Personalcomputer, der mit einer selbstprogrammierten Regelung für die Anlage (Software: Visual Designer 3.0 der Fa. Intelligent Instrumentation) und den benötigten D/A- und A/D-Wandlerkarten ausgestattet ist. Um die sichere Fahrweise der Anlage zu gewährleisten, wurde in die Regelung eine Vielzahl von Alarmen und Sicherheitsabschaltungen eingefügt. So sind bei allen Temperaturen und beim Anlagendruck untere und obere Grenzwerte einstellbar. Zusätzlich dazu befindet sich nach jeder Kompressionsstufe ein Grenzwert-Kontaktmanometer. Um eine Überhitzung der Pumpenmotoren zu verhindern, wurden diese ebenfalls mit Sicherheitsabschaltungen ausgestattet. Bei der Förderung von gasförmigen Edukten befindet sich eine Berstscheibensicherung zwischen Kompressor und Reaktor. Filter, die vor dem Massendurchflußregler, dem Salzbad und dem Druckregelventil angebracht sind, verhindern den Verschleiß durch Festkörperpartikel der jeweils nachfolgenden Bauteile. Verschiedene Rückschlagventile verhindern ein Zurückströmen der heißen Ströme bei Ausfall der Pumpen und Notabschaltungen. Mit all diesen Sicherheitseinrichtungen wurde ein störungsfreier problemloser und sicherer Betrieb der Anlage geschaffen. Weitere Angaben zur Regelung der Anlage finden sich bei Krämer.<sup>[8]</sup>

**Tabelle 6-1: Zusammenstellung der Hauptkomponenten mit ihren wichtigsten Kenngrößen der kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage für heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser geordnet in Flußrichtung.**

Waagen	Höchstlast:	34 kg
	Teilung:	0,1 g (bis 8 kg); 0,2 g (bis 16 kg); 0,5 g (> 16 kg)
Massendurchflußregler	Kalibrierung:	0...200 g h <sup>-1</sup> Methan bei 20 °C und 4 MPa Vordruck
Hochdruckpumpe H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Maximaldruck:	40 MPa
	Förderleistung:	35 kg h <sup>-1</sup> bei 30 MPa Gegendruck doppelköpfige Membrankolbenpumpe Motordrehzahl ist mittels Frequenzumrichter regelbar
Hochdruckpumpe flsg. org. Edukte	Maximaldruck:	40 MPa
	Förderleistung:	6,4 kg h <sup>-1</sup> bei 30 MPa Gegendruck einköpfige Membrankolbenpumpe Motordrehzahl ist mittels Frequenzumrichter regelbar
Hochdruckpumpe Flüssiggase	Maximaldruck:	63 MPa
	Förderleistung:	7,1 kg h <sup>-1</sup> bei 30 MPa Gegendruck einköpfige Membrankolbenpumpe Motordrehzahl ist mittels Frequenzumrichter regelbar explosionssgeschützter Motor Pumpenkopf mit Kühlflansch

**Tabelle 6-1: Fortsetzung.**

Kompressor	Maximaldruck:	100 MPa einköpfiger Membrankolbenkompressor
Blasen- Pulsationsdämpfer	Maximaldruck: N <sub>2</sub> -Innendruck:	45 MPa 16,08 MPa Blase aus EPDM (H <sub>2</sub> O, Methanol) oder Viton (Propylen)
Strömungsrohr-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Zersetzungsreaktor	Länge: Außen-Ø: Innen-Ø: Maximaltemperatur: Heizung:	1 m 9/16" 5/16" 450 °C 1500 W gewickelter Heizleiter (Länge 10 m) Temperaturmessung im letzten Drittel
Salzbadvorheizung	Füllung: Erstarrungspunkt: Länge Rohrschlange 1: Länge Rohrschlange 2: Maximaltemperatur: Heizung:	30 kg (KNO <sub>3</sub> : 53 %, NaNO <sub>2</sub> : 40 %, NaNO <sub>3</sub> : 7 %) 142 °C 2,25 m (H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) 1,75 m (flsg. org. Edukte) 550 °C kurzzeitig bis 800 °C 3 x 2500 W Heizpatronen (20 x 300 mm) Temperaturmessung in der flüssigen Salzschnmelze
Reaktor (s. Kap. 5.2.2)	Leervolumen: Kat.-schüttungsvol.: Maximaltemperatur: Maximaldruck: Heizung:	16 cm <sup>3</sup> maximal 8 cm <sup>3</sup> 500 °C 50 MPa 3 x 500 W Heizpatronen (10 x 80 mm) T-Messung im Reaktorinnenraum
Kühler	Länge Kühlleitung: Innen-Ø Kühlleitung:	2,5 m (gewandelt) 2 mm Gleichstrom-Doppelrohrwärmetauscher (turbulente Strömung)
Pneumatisches Regelventil	Druckluftversorgung: Druckentspannung: Packung: Maximaldruck:	0,4 MPa 0,5...5 MPa (je nach Durchflußmenge) PTFE/Kalrez 70 MPa Die Restdruckentspannung geschieht mit einem federbelasteten Überströmventil
Phasenseparator	Kühltemperatur: Kühlmedium:	5 °C Ethylenglykol-Wasser-Mischung (w(H <sub>2</sub> O) = 60 %) modifizierter Rückflußkühler aus Glas

### 6.3 Kontinuierlich betriebene Hochdruckanlage zur Untersuchung von Korrosionserscheinungen in überkritischem Wasser

Die Untersuchungen von Korrosionserscheinungen an den als Katalysator verwendeten Metallblechen in überkritischem Wasser unter oxidativen Bedingungen wurde in einer kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage durchgeführt (s. Abb. 6-6). Eine Zusammenstellung der Hauptbestandteile mit ihren wichtigsten Kenngrößen dieser Anlage befindet sich in Tabelle 6-2. Die verwendeten Bauteile mit Herstellerverzeichnis sind im Anhang 13.1 aufgeführt.

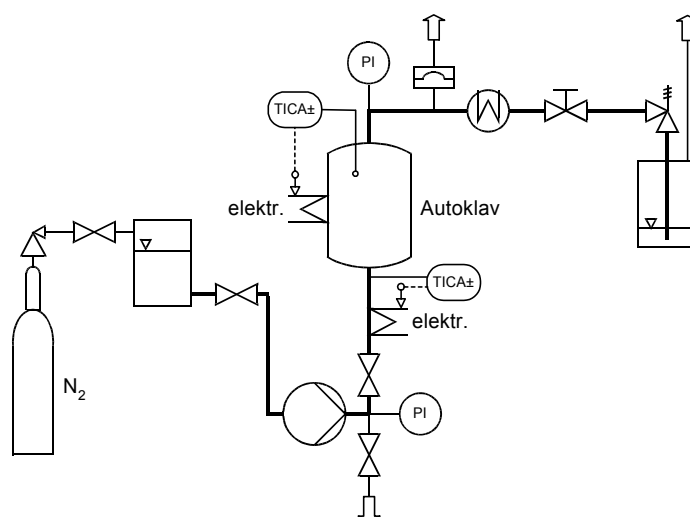


Abb. 6-6: Fließbild der kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage zur Untersuchung von Korrosionserscheinungen in überkritischem Wasser.

Die Korrosion der Metallbleche findet in dieser Anlage in einem über eine Heizwicklung beheizbaren Autoklaven statt, der mit einer Pilzdorndichtung verschließbar ist. Korrosives Medium ist eine sauerstoffhaltige wässrige Lösung. Diese entsteht durch quantitative Zersetzung einer 3 %-igen ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wasserstoffperoxidlösung in einer gleichzeitig als Vorheizung dienenden und über eine Widerstandsheizung beheizbaren Rohrleitung. Die vollständige Zersetzung zu Sauerstoff und Wasser wurde analog zu der in Kapitel 6.2 beschriebenen Weise mit einer schwefelsauren Titan(IV)-chloridlösung nachgewiesen. Die Wasserstoffperoxidlösung wird mit Hilfe einer Membranpumpe aus einem unter Stickstoffdruck stehenden Vorratsbehälter gefördert und gelangt nach ihrer Zersetzung von unten in den Autoklaven. Der Volumenstrom wird über die Hubeinstellung der Pumpe eingestellt. Nach Durchströmen des Autoklaven wird der Austrag in einem Doppelrohrwärmetauscher gekühlt

und anschließend mittels eines federbelasteten Überströmventils auf Umgebungsdruck entspannt. Als Sicherheitseinrichtungen dienen eine Temperatur-Grenzwertabschaltung und eine Berstscheibe.

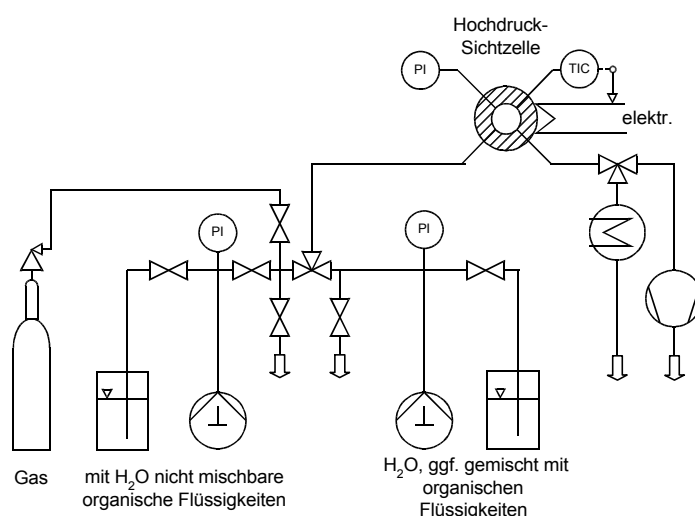
**Tabelle 6-2: Zusammenstellung der Hauptkomponenten mit ihren wichtigsten Kenngrößen der kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage zur Untersuchung von Korrosionserscheinungen in überkritischem Wasser geordnet in Flußrichtung.**

Hochdruckpumpe	Maximaldruck:	50 MPa
	Förderleistung:	2 kg h <sup>-1</sup> (bei 50 MPa)
einköpfige Membrankolbenpumpe		
Vorheizung	Länge:	1 m
	Außen-Ø:	1/4"
	Innen-Ø:	2 mm
	Maximaltemperatur:	500 °C
	Heizung:	3000 W Ringkerntransformator
T-Messung im letzten Drittel		
Reaktor	Leervolumen:	250 cm <sup>3</sup>
	Maximaltemperatur:	500 °C
	Maximaldruck:	50 MPa
	Heizung:	2000 W Heizleiter (Ø: 2mm, Länge: 6 m)
T-Messung im Reaktorinnenraum		
Kühler	Länge Kühlleitung:	1,5 m (gewandelt)
	Innen-Ø Kühlleitung:	2 mm
Gegenstrom-Doppelrohrwärmetauscher (turbulente Strömung)		
Druckregelung	federbelastetes Überströmventil	

## 6.4 Anlage zur Bestimmung von Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer Systeme

Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer Systeme werden in einer zylindrischen, temperierbaren Hochdruck-Sichtzelle bestimmt (s. Abb. 6-7). Durch zwei gegenüberliegende graphitgedichtete Saphirfenster kann der gesamte Innenraum der Zelle visuell beobachtet werden.<sup>[202]</sup> Zur Durchmischung wird ein Inconel 625<sup>®</sup>-ummantelter Magnetstab verwendet, der von außerhalb mit einem rotierenden Dauermagneten bewegt wird. Zwei Spindelpressen

dienen zur Förderung von flüssigen Komponenten in die evakuierbare Sichtzelle und zur Druckerzeugung. Dabei ist das eindosierte Volumen proportional zur Anzahl der Spindelumdrehungen. Gase können auch eindosiert werden. Allerdings kann dies aus sicherheitstechnischen und konstruktiven Gründen nur im kalten Zustand der Sichtzelle geschehen. Der Sichtzelleninhalt wird nach den Messungen in einem Doppelrohrwärmetauscher gekühlt und in einem Scheidetrichter aufgefangen und kann – falls erwünscht – anschließend analysiert werden. Eine Zusammenstellung der Hauptbestandteile mit ihren wichtigsten Kenngrößen dieser Anlage befindet sich in Tabelle 6-3. Die verwendeten Bauteile mit Herstellerverzeichnis sind im Anhang 13.1 aufgeführt.



**Abb. 6-7:** Fließbild der Anlage zur Bestimmung von Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer wäßriger Systeme.

**Tabelle 6-3: Zusammenstellung der Hauptkomponenten mit ihren wichtigsten Kenngrößen der Anlage zur Bestimmung von Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer Systeme geordnet in Flußrichtung.**

Spindelpressen	Maximaldruck:	50 MPa
	Volumen:	ca. 25 mL (0,365 mL pro Umdrehung)
Sichtzelle	Volumen:	ca. 30 mL
	Maximaltemperatur:	450 °C
	Maximaldruck:	50 MPa
	Heizung:	4 x 500 W Heizpatronen (12 x 160 mm)
		T-Messung im Innenraum
Kühler	Länge Kühlleitung:	1,5 m (gewendelt)
	Innen-Ø Kühlleitung:	1 mm Gegenstrom-Doppelrohrwärmetauscher (turbulente Strömung)

## **7 Versuchsbeschreibung**

### **7.1 Partialoxidationen in überkritischem Wasser**

Die Partialoxidationen von Methanol, Methan und Propylen in überkritischem Wasser wurden in verschiedenen Meßreihen mit und ohne Heterogenkatalysatoren mit der in Kapitel 6.2 beschriebenen Hochdruckanlage untersucht (s. Kap. 10.1). Im nachfolgenden Kapitel 7.1.1 wird zunächst die allgemeine Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung beschrieben. Danach finden sich spezielle Versuchsbeschreibungen für die Methanol-, Methan- und Propylenoxidationen (s. Kap. 7.1.2 bis 7.1.4) sowie für die Verwendung eines Heterogenkatalysators (s. Kap. 7.1.5). Diese speziellen Versuchsbeschreibungen sind gedanklich in die allgemeine Vorgehensweise zu integrieren.

#### **7.1.1 Allgemeine Vorgehensweise**

Vor jeder Meßreihe mußte die Anlage zunächst auf die jeweiligen Parametereinstellungen des ersten Meßpunktes angefahren werden. Nach Starten des Regelprogramms wurde die Salzbadvorheizung auf eine Temperatur gebracht, die je nach Größe des einzustellenden Massenstroms bis zu 20 °C über der ersten gewünschten Reaktionstemperatur lag. Anschließend wurden die Versorgungen (Brauchwasser für den Kühler und Druckluft für das Regelventil) und alle benötigten Geräte (Kryostat für die Phasenseparatorkühlung, Vakuumpumpe zum Evakuieren des Gassammelbehälters und dazugehörige Druckanzeige) angestellt. Der Vorratsbehälter, der im Vorfeld mit einer Wasserstoffperoxidlösung gewünschter Konzentration befüllt wurde (Kontrolle der Konzentration mittels cerimetrischer Titration, Ferroin als Indikator), wurde auf die Waage gestellt und an die Saugleitung der Pumpe angeschlossen. Zum Entfernen von Gasblasen in der Saugleitung wurde die Wasserstoffperoxidlösung kurz vor der Pumpe durch Öffnen eines Dreiwegehahns abgelassen. Danach wurde die Pumpe gestartet. Bei konstantem Hub und konstanter Drehzahl des Pumpenmotors (manuelle Einstellung am Regler) wurde zunächst das einwandfreie Förderverhalten bei geöffneten Ablassventilen kontrolliert, bevor der Druckaufbau nach Schließen dieser Ventile stattfinden konnte. Nach erfolgter Druckeinstellung wurden die gewünschten Temperaturen am Wasserstoffperoxid-Zersetzungsreaktor und im Treibstrahlkreislaufreaktor eingestellt. Die organi-

sche Komponente wurde zudosiert (s. Kap. 7.1.2 bis 7.1.4) und nach Konstanz aller Parameter ( $p$ ,  $T$  und  $\dot{m}$ ) konnte die erste Probenahme stattfinden.

Bei einer Probenahme (s. Abb. 6-5) wurde als erstes der Volumenstrom des Abgases gemessen. Ab einem Strom von  $300 \text{ mL min}^{-1}$  wurde die Gasuhr, bei geringerem Gasstrom der Seifenblasenströmungsmesser verwendet. Mit der Gasuhr wurde immer die Zeit für den Durchfluß ganzer Liter gemessen, wobei eine Messung mindestens 2 min dauerte. Im Seifenblasenströmungsmesser wurde die Zeit gemessen, die eine Seifenblase benötigt, um ein Volumen von 50 mL zu durchlaufen. Die Messung wurde dreimal durchgeführt. Anschließend wurde der Mittelwert gebildet. Darauf wurden der zur Auswertung benötigte Druck im Abgasstrom (s. Kap. 8.2) sowie die Umgebungstemperatur notiert.

Zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen und Epoxiden im Abgasstrom wurde ein Teil des Abgases in einem Gassammelbehälter aufgefangen. Dazu wurde zunächst dreimal hintereinander Abgas in den zuvor immer wieder evakuierten Behälter eingeleitet, um die Zuführungsleitungen zu spülen. Danach wurde ein Druck von 600 mbar eingestellt, der mit einem als internen Standard dienenden Gas nach Spülung der Zuführungsleitungen auf 1000 mbar erhöht wurde (Genauigkeit:  $\pm 0,2$  mbar). Bei jeder Meßpunkteinstellung wurden drei Gasproben in der geschilderten Weise genommen und analysiert (s. Kap. 8.4). Als Gassammelbehälter wurden zylindrische Edelstahlbehälter verwendet, die auf beiden Seiten an angeschweißten Rohrstücken mit Schnellkupplungen ausgestattet sind. Das Volumen der Behälter beträgt  $21 \text{ cm}^3$ . Bei manchen Meßeinstellungen wurde ein Knallgas-Test hinsichtlich Wasserstoff durchgeführt (s. Kap. 8.3).

Als nächstes wurde eine Probe des flüssigen Reaktorausstrages (100 mL) entnommen, die später auf ihre Bestandteile analysiert wurde (s. Kap. 8.4 bis 8.8). Zur Spülung der Probenahmeleitung wurde zuvor ein Teil des flüssigen Reaktorausstrages in einen dafür bereitgestellten Abfallbehälter geleitet. Zum Schluß wurden die Volumenprozentgehalte von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff an den dafür vorgesehenen Meßgeräten (s. Kap. 8.2) abgelesen und notiert. Danach konnten die Parameter des nächsten Punktes der Meßreihe eingestellt werden.

Für den nächsten Meßpunkt wurde die Temperatur, der Druck, der Feedmassenstrom oder die Feedzusammensetzung geändert. Bei einer Temperaturänderung wurde die Solltemperatur am



Regler der Reaktorheizung auf den neuen Wert geändert. Außerdem mußte die Temperatur der Salzbadvorheizung der neuen Reaktortemperatur angepaßt werden. Sollte der Druck geändert werden, so mußte das federbelastete Überströmventil von Hand neu eingestellt und der Sollwert des pneumatischen Druckregelventils geändert werden. Da die Förderleistung der Pumpe abhängig vom Gegendruck ist, mußte hierbei auch der Massenstrom neu einreguliert werden. Ein neuer Massenstrom wurde durch eine manuelle Änderung des Pumpenhubs zunächst grob eingestellt. Anschließend fand die Feineinstellung automatisch via Drehzahländerung des Pumpenmotors mit Hilfe des Frequenzumrichters statt.

Zur Konzentrationsänderung von Sauerstoff im Feed wurde der Vorratsbehälter durch einen anderen mit der neu gewünschten Wasserstoffperoxidkonzentration ersetzt. Dazu wurde bei manueller Einstellung des Massenstroms auf einen Behälter mit destilliertem Wasser umgestellt, der alte Vorratsbehälter ausgetauscht und anschließend auf den neuen wieder umgeschaltet. Da die Förderleistung der Pumpe auch vom hydrostatischen Druck in der Saugleitung abhängig ist, war auch hier eine Neuregulierung des Massenstroms notwendig. Zur Konzentrationsänderung einer organischen Substanz im Feed siehe Kapitel 7.1.2 bis 7.1.4.

Nachdem die neueingestellten Sollwerte erreicht waren, wurde der Steady-State-Betrieb der Anlage durch konstante Volumenprozentgehalte von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff festgestellt. Der Phasenseparator wurde geleert und nach dessen erneuter Füllung konnte die nächste Probenahme beginnen.

Das Abfahren der Anlage nach der letzten Probenahme ohne Verwendung eines Katalysators geschah folgendermaßen: Zunächst wurden sämtliche Heizungen ausgeschaltet. Darauf wurde bei manueller Einstellung des Massenstroms auf den Behälter mit destilliertem Wasser umgestellt und die organische Komponente abgestellt (s. Kap. 7.1.2 bis 7.1.4). Es wurde nun gewartet, bis sich der Wasserstoffperoxid-Zersetzungsreaktor auf eine Temperatur unter 80 °C abgekühlt hatte. Erst dann wurde die Pumpe ausgeschaltet und die Anlage auf Umgebungsdruck entspannt. Bei einer höheren Temperatur ( $> 100\text{ °C}$ ) wäre mit einer Beschädigung des Zersetzungsreaktors und der nachfolgenden Bauteile durch schlagartiges Verdampfen zu rechnen. Zum Schluß wurden die Versorgungen (Druckluft und Kühlwasser), alle verwendeten Geräte (Kryostat, Vakuumpumpe und Druckanzeige des Gassammelbehälters) sowie Waagen und Computer abgestellt. Das Abfahren der Anlage bei Verwendung eines Katalysators wird in Kapitel 7.1.5 beschrieben.

### 7.1.2 Vorgehensweise bei der Methanoxidation

Die Vorbereitung zur Dosierung von Methanol geschah in analoger Weise zu der von Wasserstoffperoxidlösung. Um Dosierprobleme zu vermeiden (Förderung eines sehr geringen Methanolstroms zu einem hohen Wasserstoffperoxidstrom) wurde ein Vorratsbehälter mit einem Methanol-Wasser-Gemisch gewünschter Konzentration angesetzt. Dieser wurde auf die entsprechende Waage gestellt und an die Saugleitung der Pumpe angeschlossen. Nach Befreiung der Saugleitung von Gasblasen wurde die Pumpe gestartet, das Förderverhalten kontrolliert und anschließend Druck gegen das Rückschlagventil vor der Salzbadvorheizung aufgebaut. Erreichte der Druck den Wert im Reaktor, so strömte das Methanol-Wasser-Gemisch durch die Salzbadvorheizung und gelangte anschließend im Kreuzstück vor dem Reaktor mit der vollständig in Wasser und Sauerstoff zersetzten Wasserstoffperoxidlösung zusammen (siehe dazu auch Abb. 6-1).

Zur Konzentrationsänderung von Methanol im Feed wurde der Vorratsbehälter durch einen anderen mit der neu gewünschten Konzentration ersetzt. Dazu wurde in gleicher Weise vorgegangen wie bei einem Wasserstoffperoxid-Behälterwechsel.

Beim Abfahren der Anlage wurde mit der Umstellung vom Wasserstoffperoxidbehälter auf den Behälter mit destilliertem Wasser, die Pumpe zur Förderung des Methanol-Wasser-Gemischs abgestellt und der Druck bis zum Rückschlagventil vor der Salzbadvorheizung vorsichtig abgelassen.

### 7.1.3 Vorgehensweise bei der Methanoxidation

Bei Verwendung von Methan als organische Komponente wurde zunächst mit dem Flaschendruckminderer der Methangasflasche bei vollständig geöffnetem Ventil des Massendurchflußreglers (Einstellung:  $200 \text{ g h}^{-1}$ ) ein Druck von genau 4 MPa vor dem Regler eingestellt. Anschließend wurde der Kompressor gestartet und Druck gegen das Rückschlagventil vor der Mischstelle aufgebaut. Erreichte der Druck den Wert im Reaktor – es strömte also Methan zur Mischstelle – wurde der für den Meßpunkt gewünschte Massenstrom eingestellt (siehe dazu auch Abb. 6-2).

Zur Konzentrationsänderung von Methan im Feed wurde der Sollwert des Massendurchflußreglers auf den gewünschten neuen Wert geändert.

Beim Abfahren der Anlage wurde von der Methangasflasche auf eine Gasflasche mit Stickstoff umgestellt. Das Methan wurde durch den Stickstoff vollständig aus dem Kompressor und den Reaktorzuführungsleitungen herausgespült (Spüldauer: ca. 5 min). Danach konnte der Kompressor abgestellt werden. Anschließend wurde der Druck bis zum Rückschlagventil vor der Mischstelle vorsichtig abgelassen und beide Gasflaschen sowie das Ventil des Massendurchflußreglers geschlossen.

#### **7.1.4 Vorgehensweise bei der Propylenoxidation**

Propylen wurde aus einem Gasbehälter (27 L „Campinggasflasche“), der auf einer Waage steht, flüssig mit Hilfe eines Steigrohres gefördert. Damit eine flüssige Förderung gewährleistet werden konnte, wurde vorab eine Temperatur von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in der Saugleitung und im Pumpenkopf mit Hilfe eines Kryostaten mit einer Ethylenglykol/Wasser-Mischung ( $w(\text{H}_2\text{O}) = 60\%$ ) eingestellt. Darauf wurden Reste von gasförmigem Propylen in den Reaktorzuführungsleitungen durch kurzes Öffnen des Ablassventils beseitigt. Anschließend wurde mit der Pumpe Druck gegen das Rückschlagventil vor der Mischstelle aufgebaut. Erreichte der Druck den Wert im Reaktor, gelangte Propylen im Kreuzstück vor dem Reaktor mit der vollständig in Wasser und Sauerstoff zersetzten Wasserstoffperoxidlösung zusammen (siehe dazu auch Abb. 6-3).

Zur Konzentrationsänderung von Propylen im Feed wurde der Sollwert des Massenstromreglers auf den gewünschten neuen Wert eingestellt.

Beim Abfahren der Anlage wurde die Pumpe zur Förderung des Propylens abgestellt und der Druck bis zum Rückschlagventil vorsichtig abgelassen.

### 7.1.5 Vorgehensweise bei Verwendung eines Heterogenkatalysators

Bei Verwendung eines Heterogenkatalysators mußte dieser im Vorfeld in den Treibstrahlkreislaufreaktor eingefüllt werden. Dabei wurde auf eine gleichmäßige Befüllung im Ringspalt geachtet. Der Deckel des Reaktors wurde anschließend an den Hauptkörper mit einem Drehmoment von je 18 Nm pro Schraube angezogen. Nach Anschluß des Reaktors an seine Ein- und Ausgangsleitung sowie Ankupplung der Thermoelement- und Heizpatronenleitungen konnte die Anlage, wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben, angefahren werden.

Nach Beendigung der letzten Messung wurde die Anlage in der folgenden Art und Weise abgefahren: Als erstes wurde auf den Behälter mit destilliertem Wasser bei manueller Einstellung des Massenstroms umgestellt und die organische Komponente abgestellt (s. Kap. 7.1.2 bis 7.1.4). Danach wurde zunächst nur die Heizung des Wasserstoffperoxid-Zersetzungsreaktors abgeschaltet und auch hier gewartet, bis die Temperatur unter 80 °C gesunken war. Anschließend wurden die restlichen Heizungen, die gesamte Anlage und sämtliche verwendete Geräte ausgeschaltet und der Druck langsam abgelassen. Schließlich wurde Stickstoff in das Kreuzstück vor dem Reaktor geleitet und der Reaktor damit 10 min gespült, bevor alle Ventile um den Reaktor geschlossen wurden. Diese modifizierte Prozedur beim Abfahren der Anlage diente dazu, den Katalysator bis zur Druckentspannung auf der Temperatur des letzten Meßpunktes zu halten und anschließend den Gasraum des Reaktors mit einer inerten Stickstoffatmosphäre zu fluten. Eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit des eingesetzten Katalysators bei einem Abkühlvorgang im strömenden Medium sowie durch den Einfluß von reaktiven Gasphasenbestandteilen (z. B. Sauerstoff) konnte so vermieden werden.

Nachdem der Reaktor abgekühlt war, wurde er von der Anlage abgekoppelt. Der Katalysator wurde vollständig entleert, gewogen und für die Charakterisierung mittels oberflächensensitiver Methoden bereitgestellt.<sup>[9]</sup>

## 7.2 Korrosionserscheinungen an Metallen in unter- und überkritischem Wasser unter oxidativen Bedingungen

Die Korrosionserscheinungen an den auch als Heterogenkatalysator verwendeten Metallblechen wurden sowohl in unter- als auch überkritischem Wasser in Anwesenheit von Sauerstoff untersucht. Dabei wurde die in Kapitel 6.3 beschriebene Hochdruckanlage verwendet. Die Versuche dauerten jeweils 65 h.

Der mit Wasserstoffperoxidlösung ( $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$ , exakte Konzentrationsbestimmung mittels cerimetrischer Titration, Ferroin als Indikator) befüllte Vorratsbehälter wurde an die Saugleitung der Hochdruckpumpe angeschlossen und mit einem Stickstoffvordruck von 0,35 MPa beaufschlagt. Die zuvor gewogenen Metallbleche wurden auf einem Probenträger aus Inconel 625<sup>®</sup> befestigt und mit diesem in den Autoklaven eingesetzt. Nachdem der Autoklav verschlossen wurde, wurde die Leitung zwischen Vorratsbehälter und Pumpe gespült, um Gasblasen zu entfernen. Darauf wurde der Autoklav auf die gewünschte Temperatur erhitzt und die Vorheizung und die Membranpumpe eingeschaltet. Nach etwa 30 min waren die eingestellten Meßparameter konstant. Während eines Versuchs wurden drei Proben des flüssigen Autoklavenaustrages nach gewissen Zeitabständen genommen. Dabei wurde auch jeweils dessen Volumenstrom mit Hilfe eines Meßzylinders bestimmt. Die Proben wurden später auf ihren Gehalt an Silber- und Chromionen untersucht (s. Kap. 8.6 und 8.7). Nach jeweils 24 h mußte der Vorratsbehälter mit Wasserstoffperoxidlösung durch einen vollen ausgetauscht werden. Am Versuchsende wurden die Heizungen und die Pumpe ausgeschaltet und die Anlage auf Umgebungsdruck entspannt. Nach erfolgter Abkühlung wurde der Autoklav geöffnet, und die Metallbleche entnommen, gewogen und für die Charakterisierung mittels oberflächensensitiver Methoden bereitgestellt.<sup>[9]</sup>

## 7.3 Bestimmung der Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer wäßriger Systeme

Die Bestimmung von Dichten und Phasengrenzlinien der bei den Partialoxidationen verwendeten flüssigen organischen Edukte und Hauptprodukte im binären Gemisch mit Wasser wurde mit der in Kapitel 6.4 beschriebenen Anlage durchgeführt. Außerdem wurden Phasengrenzlinien des Edukts Propylen mit Hilfe dieser Anlage bestimmt.

### 7.3.1 Dichten

Für eine Dichtebestimmung mußte zunächst die Hochdruck-Sichtzelle kalibriert werden. Die Kompressibilität von Wasser ist bei Umgebungstemperatur nur gering, bei höheren Temperaturen jedoch nicht mehr zu vernachlässigen. In Verbindung mit der thermischen Ausdehnung führt dies dazu, daß die Sichtzelle in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ein vom geometrischen Volumen abweichendes Volumen aufweist. Zur Bestimmung dieses „scheinbaren Volumens“ wurde bei Umgebungsbedingungen eine definierte Menge an destilliertem Wasser mit Hilfe einer Spindelpresse in die Zelle eindosiert. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur konnte mit dem sich dabei einstellenden Druck und den Dichtewerten von Wasser nach Literaturangabe das scheinbare Volumen berechnet werden (s. Kap. 9.3).

Für die Dichtebestimmung flüssiger Verbindungen im binären Gemisch mit Wasser wurde eine definierte Menge einer wäßrigen Lösung der zu untersuchenden Substanz ( $w(\text{org})_0 = 5\%$ ) in die evakuierte Sichtzelle mit einer Spindelpresse eindosiert. Aus der Umdrehungszahl der Spindelpresse konnte das eindosierte Flüssigkeitsvolumen bestimmt werden. Anschließend wurde die Zelle auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Durch weitere Zudosierung wurden nun verschiedene Drücke zwischen 22 und 40 MPa eingestellt. Aus dem eindosierten Gesamtvolumen und dem scheinbaren Volumen der Zelle wurde die Dichte der Lösung berechnet (s. Kap. 9.3).

### 7.3.2 Phasengrenzlinien

Die Phasengrenzlinie zwischen dem zweiphasigen und flüssigen Gebiet (Siedelinie) wurde visuell bestimmt.<sup>[203, 204]</sup> Bei der Bestimmung von Phasengrenzlinien flüssiger Substanzen wurde die evakuierte Sichtzelle im abgekühlten Zustand etwa zur Hälfte mit einer wäßrigen Lösung der zu untersuchenden Substanz ( $w(\text{org})_0 = 5\%$ ) befüllt und anschließend auf eine Temperatur von  $380\text{ °C}$  gebracht. Beim darauf folgenden Abkühlen wurden Druck und Temperatur beim ersten Auftreten von Gasblasen (Zweiphasenbildung) abgelesen und notiert. Danach wurde durch Zudosieren der wäßrigen Lösung der Druck erhöht, bis wieder nur eine Phase vorlag. Anschließend werden beim Abkühlen wieder die  $p$ - $T$ -Daten beim ersten Auftreten von Gasblasen festgehalten. Dieses Verfahren wurde bis zu einer Temperatur von ca.  $300\text{ °C}$  fortgesetzt. Aus den  $p$ - $T$ -Wertepaaren ergibt sich die Siedelinie des untersuchten Systems. Die zugehörige Taulinie kann mit diesem Verfahren nicht erhalten werden, da das Auftreten von Flüssigkeitstropfen (Nebel) nur schwer erkennbar ist.

Bei der Bestimmung der Phasengrenzlinien im System Propylen/Wasser wurde ein gewünschter Propylenruck in der kalten evakuierten Zelle eingestellt. Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes konnte die entsprechende Stoffmenge von Propylen berechnet werden. Darauf wurde der gewünschten Zusammensetzung ( $10\% \text{ mol mol}^{-1}$ ) entsprechend eine bestimmte Menge Wasser mit Hilfe einer Spindelpresse eindosiert. Nach der oben beschriebenen Art und Weise wurde nun ein Punkt der Phasengrenzlinie bestimmt. Danach wurde die Zelle auf  $80\text{ °C}$  abgekühlt und durch Zugabe von Wasser der Propylenanteil auf die nächsten Einstellung ( $5\% \text{ mol mol}^{-1}$ ) verringert. Nun wurde in gleicher Weise ein Punkt der Phasengrenzlinie dieser Konzentration bestimmt. Der Arbeitsablauf wurde schließlich ein drittes Mal für einen Stoffmengenanteil an Propylen von  $2\%$  durchgeführt. Wird zu Beginn eine andere Menge an Propylen eindosiert, so ergibt sich je ein weiterer Punkt auf den Phasengrenzlinien. Wird das ganze Prozedere mehrfach wiederholt, erhält man schließlich durch Verbinden der einzelnen Meßpunkte die Phasengrenzlinien für einen Stoffmengenanteil an Propylen von 10, 5 und  $2\%$ .

## 8 Analytik

### 8.1 Übersicht der verwendeten Analysemethoden

Die Analyse der gasförmigen Reaktoraussträge und erhaltenen flüssigen Proben erfolgte mit verschiedenen Methoden, die in Tabelle 8-1 für die einzelnen Versuchsgruppen zusammengestellt sind.

**Tabelle 8-1: Übersicht der verwendeten Analysemethoden bei den einzelnen Versuchsgruppen.**

	Partialoxidationen						Korrosions- versuche	Dichten und Phasengrenzen
	Methanol		Methan		Propylen			
	ohne Kat.	mit Kat.	ohne Kat.	mit Kat.	ohne Kat.	mit Kat.		
<i>Gasphase</i>								
IR/EC/MM	X	X	X	X	X	X		
Knallgas-Test	X	X	X	X	X	X		
GC-FID			X	X	X	X		
<i>Flüssigphase</i>								
GC-MS	X	X	X	X	X	X		X
GC-FID		X	X	X				X
HPLC	X				X	X		
UV-VIS	X	X	X	X			X	X
AAS		X		X		X	X	
pH-Wert	X	X	X	X	X	X		

X: Kennzeichnung für die bei der Versuchsgruppe eingesetzte Analysemethode.

Die gasförmigen und flüssigen Reaktoraussträge der Versuche zu Partialoxidationen in überkritischem Wasser wurden folgendermaßen analysiert: Der Volumenanteil von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff wurde mit einem modular aufgebauten Gerätesystem bestimmt, welches über Infrarotspektroskopie (IR), eine elektrochemische (EC) und eine magnetomechanische (MM) Sauerstoffanalytik verfügt. Wasserstoff wurde qualitativ mittels Knallgas-Test nachgewiesen. Gasförmige Kohlenwasserstoffe und Epoxide wurden via Gaschromatographie (GC-FID) analysiert. Die Analyse der flüssigen Reaktoraussträge erfolgte ebenfalls via Gaschromatographie (qualitativ mittels GC-MS, quantitativ mittels GC-FID) oder mit der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC). Die Bestimmung von Formaldehyd geschah bei der Methanol- und Methanoxidation photometrisch (UV-VIS). Die



Metallionenkonzentrationen in der Flüssigphase wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt. Zusätzlich wurde bei jeder erhaltenen flüssigen Probe der pH-Wert gemessen.

In den flüssigen Autoklavenausträgen der Korrosionsversuche wurden die Metallionenkonzentrationen, mit Ausnahme von  $\text{Cr}^{6+}$ , ebenfalls mit Hilfe der AAS bestimmt. Der Gehalt an  $\text{Cr}^{6+}$ , hervorgerufen durch Auflösung des Reaktormaterials, wurde mittels UV-VIS gemessen.

Die flüssige Phase, die nach der Bestimmung von Dichten bzw. Phasengrenzlinien vorlag, wurde qualitativ auf ihre Bestandteile via GC-MS untersucht. Bei Messungen mit Methanol und Formaldehyd wurden deren Konzentrationen mittels GC-FID und UV-VIS quantitativ bestimmt.

Die Analysenergebnisse sind in den Anhängen 13.3 bis 13.8 aufgeführt. Die verwendeten Chemikalien befinden sich im Anhang 13.2. Ein Verzeichnis der verwendeten Geräte mit Herstellerangaben ist im Anhang 13.1 zu sehen.

Die als Heterogenkatalysatoren und für die Korrosionsversuche verwendeten Metalle wurden vor und nach ihrem Einsatz unter anderem mit folgenden Methoden analysiert: Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), Röntgenspektroskopien (XRD (engl. X-ray Diffraction), EDX (engl. Energy Dispersive X-ray Analysis) und GIXD (engl. Grazing Incidence X-ray Diffraction) sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM). Auf diese Methoden wird im folgenden nicht weiter eingegangen. Weitere Angaben hierzu finden sich bei Lappas.<sup>[9]</sup>

## **8.2 IR-Spektroskopie, elektrochemische und magnetomechanische Sauerstoffanalyse**

Der Volumenanteil an Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Sauerstoff wurde bei allen Versuchen zu Partialoxidationen in überkritischem Wasser mit einem modular aufgebauten Gerätesystem für die Prozeßanalyse bestimmt. Dieses System besteht aus zwei separat durchströmbaren Geräten (parallele Anordnung), die ständig den Abgasstrom der Hochdruckanlage auf  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  analysieren können. Das eine Gerät beinhaltet neben der

Zentraleinheit ein IR-Absorptionsmeßgerät zur Bestimmung von CO und CO<sub>2</sub> bis jeweils 100 % (L L<sup>-1</sup>) sowie einen elektrochemischen Sauerstoffanalysator mit einem Analysebereich bis 35 % (L L<sup>-1</sup>). Im zweiten Gerät ist ein magnetomechanischer Sauerstoffanalysator untergebracht, der bis zu 100 % (L L<sup>-1</sup>) Sauerstoff messen kann. Der ankommende Gasstrom kann über einen Dreiwegehahn durch beide oder - bei geringem Gasstrom - nur durch ein Gerät geleitet werden. Vor jeder Meßreihe wurden die Nullpunkte der Geräte durch Durchleiten von reinem Stickstoffgas eingestellt. Die Kalibrierung des IR-Gerätes geschah zusätzlich mit intern eingebauten Kalibrierküvetten. Das Gerätesystem kann zusätzlich den Druck des durchfließenden Gasstroms bestimmen und anzeigen.

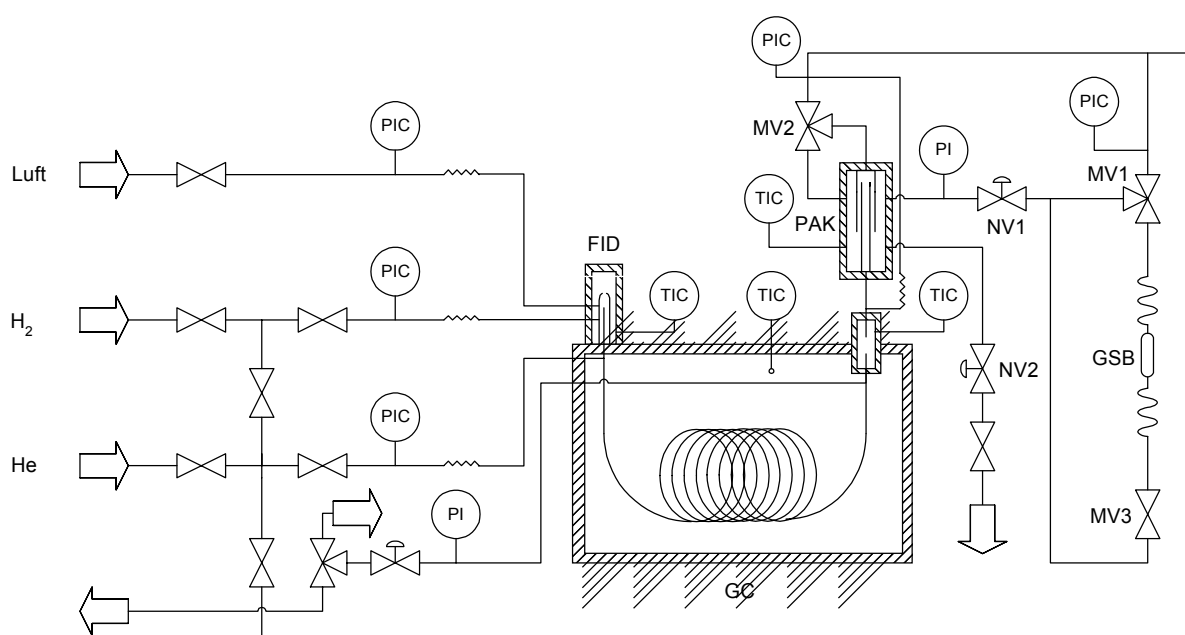
### 8.3 Knallgas-Test

Zum Knallgas-Test auf Wasserstoff wurde der Abgasstrom, der bei den Versuchen zu Partialoxidationen in überkritischem Wasser auftrat, in ein mit Seifenlösung befülltes Becherglas geleitet. Dazu wurde eine Rohrleitung, nachgeschaltet der CO-, CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Analytik, verwendet. Nachdem sich genügend Seifenblasenschaum gebildet hatte, wurde dieser entzündet. Ein dabei auftretendes peitschendes Knallgeräusch zeigte das Vorliegen von H<sub>2</sub> im Abgasstrom an. Bei einer ruhig oder nur mit schwachem Verpuffen ablaufenden Verbrennung war H<sub>2</sub> nicht oder nur in Spuren vorhanden. Dieser Test wurde stichprobenartig durchgeführt. Ein Test auf H<sub>2</sub> mittels Prüfröhrchen schied durch vorhandenes CO, das hierbei querempfindlich ist, aus.

### 8.4 Gaschromatographie

Zur quantitativen Bestimmung von Kohlenwasserstoffen und Epoxiden im Abgasstrom der Partialoxiationsversuche wurde ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) benutzt. Dieses Gerät wurde vorab mit einer komplett neuen Gaszuführung und der benötigten Säule zur Trennung von Kohlenwasserstoffen und Epoxiden ausgestattet. Außerdem wurden Undichtigkeiten im Probeaufgabesystem beseitigt. Der gesamte Gaslaufplan ist in Abbildung 8-1 dargestellt.

Die Überführung der Probe aus einem Gassammelbehälter in die Probeaufgabekammer und die anschließende Probeaufgabe geschieht durch bestimmte Änderungen der Druckverhältnisse in den einzelnen Bereichen mit drei Zeitschalter-gesteuerten Magnetventilen. Im folgenden wird das Prinzip der Probeaufgabetechnik beschrieben. Der grundlegende Aufbau des Gaschromatographen soll dabei nicht erläutert werden.<sup>[205]</sup>



**Abb. 8-1:** Gaslaufplan des Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor zur quantitativen Bestimmung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Epoxiden; PAK: Probeaufgabekammer, GSB: Gassammelbehälter. Weitere Erläuterungen s. Text.

Im Zustand des Gaschromatographen vor einer Probeaufgabe gelangt das Trägergas (Helium) zum einen über Magnetventil MV1 und Nadelventil NV1 seitlich und zum anderen über Magnetventil MV2 von oben in die Probeaufgabekammer. In der Probeaufgabekammer befinden sich zwei ineinandergreifende Kapillarleitungen, durch die das von oben kommende Trägergas zum Injektorblock des Gaschromatographen fließt. Ein Teil gelangt durch den Ringspalt zwischen den Kapillarleitungen in den Außenraum und fließt mit dem von der Seite kommenden Trägergasstrom über Nadelventil NV2 in die Abluft.

Nach Ankopplung eines Gassammelbehälters wird der automatisch ablaufende Probeaufgabezyklus gestartet. Als erstes spült das Trägergas, durch Umschalten von Magnetventil MV1 und Öffnen von Magnetventil MV3, die auf ihren Kohlenwasserstoffe und Epoxide zu untersuchende Probe aus dem Gassammelbehälter in Richtung Probeaufgabekammer aus. An-

schließend schalten beide Magnetventile wieder in ihren ursprünglichen Zustand. Im Außenraum der Probeaufgabekammer angekommen, gelangt ein Teil der Gasprobe durch Umschalten von Magnetventil MV2 - was eine Umkehrung der Druckverhältnisse in der Probeaufgabekammer bedeutet - durch den Ringspalt zwischen den Kapillarleitungen und anschließend auf die Trennsäule im Ofen des Gaschromatographen. Die dabei aufgegebene Probemenge kann über die Schaltdauer von Magnetventil MV2 variiert werden. Nachdem die in der Säule getrennten Kohlenwasserstoffe und Epoxide im FID detektiert wurden, steht das System für die nächste Probeaufgabe wieder bereit.

Die Analyseparameter sind in Tabelle 8-2 aufgeführt. Es wurde bei jeder Meßeinstellung mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Dabei wurde die Auswertungsmethode „Interner Standard“ mit Bezug auf die Signalfächen verwendet. Die zur Auswertung benötigten Kalibriergeraden wurden mit einer Ein-Punkt-Kalibrierung aufgenommen. Dafür und zur Signalidentifizierung durch Retentionszeitenvergleiche dienten Kohlenwasserstoffe und Epoxide aus Gasflaschen mit Reingasfüllungen und Prüfgasmischungen. Die Retentionszeiten der Stoffe bei den in Tabelle 8-2 dargestellten Bedingungen sind in Tabelle 8-3 aufgeführt.

**Tabelle 8-2: Analysebedingungen bei der quantitativen Bestimmung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Epoxiden.**

	Temperatur in °C			Zeit in s	
	Methan-oxidation	Propylen-oxidation		Methan-oxidation	Propylen-oxidation
Probeaufgabekammer	70	70	Spülung des GSB*	70	70
Injektor	200	200	Pause	1	1
Ofen	100	150	Probeaufgabe	1	0,5
Detektor	250	250	Pause	1	1

\* GSB = Gassammelbehälter.

Als interner Standard wurde bei der Methanol- und Methanoxidation Ethylen verwendet. Bei den ersten Versuchen zur Methanoxidation zeigte sich allerdings, daß auch bei drastischen Bedingungen nur sehr geringe Konzentrationen an Methan ( $\phi(\text{CH}_4) \ll 1\%$ ) im Abgasstrom vorlagen, so daß in den nachfolgenden Versuchen auf diese Analysemethode verzichtet wurde. Andere Kohlenwasserstoffe traten hier nicht auf. Da Ethylen eines der Reaktionspro-

dukte bei der Propylenoxidation in überkritischem Wasser ist, wurde hier 1-Buten als interner Standard verwendet.

**Tabelle 8-3: Retentionszeiten von gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Epoxiden bei den in Tabelle 8-2 angegebenen Bedingungen.**

Stoff	Retentionszeit <sup>1)</sup> in min	Retentionszeit <sup>2)</sup> in min	Vorhanden bei der Methanoxidation	Vorhanden bei der Propylenoxidation
Methan	1,77 ±0,02	1,92 ±0,02	X	X
Ethylen	2,02 ±0,02	2,03 ±0,01	S	X
Ethan		2,08 ±0,01		X
Propylen		2,41 ±0,01		X
Propan		2,52 ±0,02		X
Ethylenoxid		3,03 ±0,02		X
1-Buten		3,57 ±0,02		S
1,3-Butadien		3,68 ±0,01		X <sup>3)</sup>
Propylenoxid		4,84 ±0,01		X <sup>3)</sup>

X: Kennzeichnung für die bei der Versuchsgruppe gefundene Substanz.

S: Kennzeichnung für den bei der Versuchsgruppe verwendeten internen Standard.

1) Bei den eingestellten Bedingungen für die Methanoloxidation (s. Tabelle 8-2).

2) Bei den eingestellten Bedingungen für die Propylenoxidation (s. Tabelle 8-2).

3) In Spuren vorhanden.

Zur qualitativen Bestimmung der Substanzen in der Flüssigphase bei den Partialoxidationen und Dichte- bzw. Phasengrenzlinien-Bestimmungen wurde ein Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer (GC-MS) verwendet. Die quantitative Bestimmung von Methanol bei der katalysierten Methanoloxidation und sämtlichen Versuchen zur Methanoloxidation sowie bei den Dichte- bzw. Phasengrenzlinien-Bestimmungen erfolgte mit Hilfe eines GC-FID. Zur Probeaufgabe sind an die Gaschromatographen automatische Flüssigprobengeber angeschlossen. Für den GC-MS wird als Trägergas Helium, für den GC-FID Stickstoff verwendet.

Beide Gaschromatographen wurden mit einer Probenaufgabetechnik ausgerüstet, die es ermöglicht, anfallende Proben mit hohem Wassergehalt (meist > 95 % (g g<sup>-1</sup>)) in einer vorgeschalteten Verdampfungskammer homogen zu verdampfen und ohne weitere Vorbehandlung direkt auf die Kapillarsäule einzuleiten.<sup>[206, 207]</sup> Der hohe Wassergehalt führt bei

einer herkömmlichen Probenaufgabe zu einer Abkühlung des Injektors und somit zu einer inhomogenen Verdampfung der Probe, was schließlich zu einer schlechten Reproduzierbarkeit führt. Der Aufbau und die genaue Funktionsweise dieser Technik findet sich für den GC-MS bei Krämer<sup>[8]</sup> und für den GC-FID bei Krammer<sup>[100]</sup> oder Richter.<sup>[208]</sup>

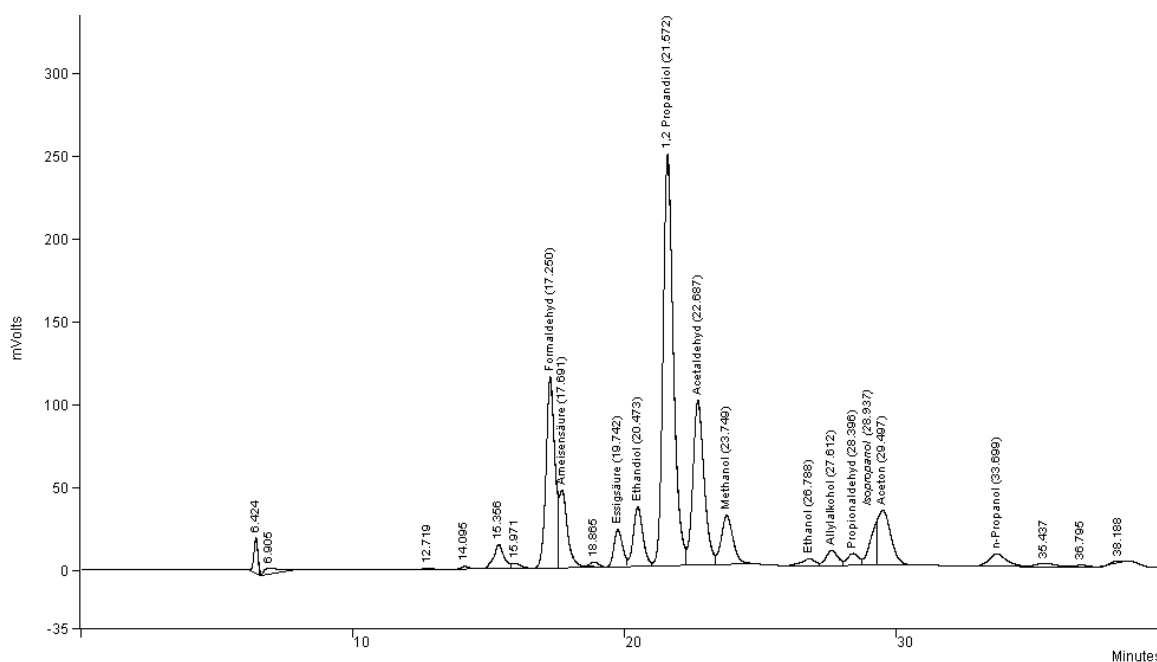
Die Analysebedingungen bei der quantitativen Methanolbestimmung sind in Tabelle 8-4 aufgeführt. Der Gehalt an Methanol wurde für jede Probe viermal anhand einer zuvor aufgenommenen Kalibriergeraden bestimmt. Auch hier wurde die Auswertungsmethode „Interner Standard“ mit Bezug auf die Signalflächen verwendet. Zu 10 g des flüssigen Reaktorausstrages wurden 500 mg 1,4-Dioxan als interner Standard gegeben. Bei den in Tabelle 8-4 eingestellten Bedingungen betrug die Retentionszeit von Methanol  $0,72 \pm 0,05$  min und die von 1,4-Dioxan  $0,89 \pm 0,05$  min.

**Tabelle 8-4: Analysebedingungen bei der quantitativen Methanolbestimmung.**

Temperatur in °C		Zeit in s	
Vorverdampfungskammer	225	Verdampfung	60
Überführungsleitung	225	Überführung	3
Probeaufgabekammer	250	Probeaufgabe	1
Injektor	250	Spülung	120
Ofen	110		
Detektor	280		

## 8.5 Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie

Die quantitative Bestimmung der im flüssigen Reaktorausstrag vorliegenden Substanzen bei der Methanoxidation ohne Heterogenkatalysator und sämtlichen Versuchen zur Propylenoxidation erfolgte mittels HPLC. Das verwendete System verfügt neben dem Eluentenförderungsmodul über einen Brechungsindexdetektor, einen Degaser und einen automatischen Flüssigprobengeber. Als Eluent wurde eine 0,02 molare Schwefelsäurelösung benutzt (Fließgeschwindigkeit  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ ). Es fand eine Kationenaustauschersäule Verwendung, die auf  $35^\circ\text{C}$  temperiert wurde. Um eine Schädigung der Säule durch Metallionen auszuschließen, wurden 200 mg eines Ionenaustauschers (Amberlite IR-120<sup>®</sup>) zu 2,5 mL jeder Probe gegeben. Nach 30 min intensiver Durchmischung und anschließendem Filtrieren in einem Spritzenfilter wurden HPLC-Spektren von den so vorbehandelten Proben aufgenommen (Doppelbestimmung). Als Beispiel ist in Abbildung 8-2 das Spektrum einer typischen Probe aus den Versuchen zur Propylenoxidation zu sehen.



**Abb. 8-2:** HPLC-Spektrum einer typischen Probe aus den Versuchen zur Propylenoxidation. Zur Signalidentifizierung s. Tabelle 8-5. Signale, die keine Stoffbezeichnung tragen, konnten nicht identifiziert werden.

Die Signale konnten jeweils durch Zugabe einer geringen Menge einer Reinsubstanz zum erhaltenen flüssigen Reaktorausstrag identifiziert werden. Nahm ein Signal an Intensität zu, so handelte es sich um den zugegebenen Stoff, entstand ein neues Signal bei einer anderen Retentionszeit, so war der zugegebene Stoff nicht enthalten. Die Retentionszeiten aller getesteten Substanzen sind in Tabelle 8-5 aufgeführt. Nach Identifizierung der Hauptkomponenten und fast aller Nebenkomponten wurde mit angesetzten Mischungen, die alle identifizierten Substanzen enthielten, jeweils eine Kalibriergerade für jede Substanz erstellt. Die Konzentrationsbestimmung wurde auf die Signalhöhe bezogen.

**Tabelle 8-5: Retentionszeiten bei 35 °C und einem Fluß von 0,5 mL min<sup>-1</sup> (Eluent: 0,02 M Schwefelsäure).**

Substanz	Retentionszeit in min	Vorhanden bei der Methanoloxidation	Vorhanden bei der Propylenoxidation
Glyzerin	17,12 ±0,01		
Formaldehyd	17,25 ±0,02	X	X
Ameisensäure	17,80 ±0,02	X*	X
Essigsäure	19,75 ±0,02		X
1,2-Ethandiol	20,46 ±0,02	X*	X
1,2-Propandiol	21,53 ±0,04		X
1,3-Propandiol	22,24 ±0,04		
Acetaldehyd	22,57 ±0,10		X
Propionsäure	23,55 ±0,10		
Methanol	23,70 ±0,06	X	X
Acrylsäure	24,48 ±0,05		
Ethanol	26,75 ±0,10		X
Allylkohol	27,52 ±0,10		X
Propionaldehyd	28,22 ±0,15		X
2-Propanol	28,94 ±0,20		X
Aceton	29,48 ±0,05		X
Methylacetat	32,33 ±0,05		
1-Propanol	33,49 ±0,20		X
Diethylether	38,43 ±0,10		
Ethylacetat	38,73 ±0,10		

X: Kennzeichnung für die bei der Versuchsgruppe gefundene Substanz.

\* Die HPLC-Analytik stand bei den Versuchen zur Methanoloxidation mit Heterogenkatalysatoren nicht zur Verfügung (s. Tabelle 8-1). Der Gehalt an 1,2-Ethandiol und Ameisensäure konnte bei diesen Versuchen nicht bestimmt werden.



## 8.6 UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektroskopie wurde zum einen zur Formaldehyd-Bestimmung bei den Versuchen zu Partialoxidationen in überkritischem Wasser und Dichte- bzw. Phasengrenzlinien-Bestimmungen eingesetzt und zum anderen zur Bestimmung von  $\text{Cr}^{6+}$  in den flüssigen Autoklavenausströgen der Korrosionsversuche.

Die Bestimmung von Formaldehyd bei den Partialoxidationen wurde nur im flüssigen Reaktorausstrag der Methan- und Methanoxidationen photometrisch bestimmt (bei der Propylenoxidation fand die HPLC Verwendung). Dazu wurde der Aldehyd in einer Hantzsch-Synthese mit Acetylaceton und Ammoniak in 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin überführt. Acetylaceton reagiert dabei einmal im Sinne einer Knoevenagel-Kondensation und zum anderen mit Ammoniak zu einem  $\beta$ -Aminoalkenon, das als Enamin mit dem Kondensationsprodukt der Knoevenagel-Kondensation im Sinne einer Michael-Addition weiterreagiert (s. Abb. 8-3).<sup>[209]</sup> 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin ist eine gelbe Verbindung, die ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 412 nm aufweist. Diese Reaktion wurde nach einer modifizierten Methode von Nash durchgeführt.<sup>[209, 611]</sup> Um die Haltbarkeit der von Nash angegebenen Reagenzlösung zu verlängern, wurde diese in zwei Komponenten aufgeteilt.

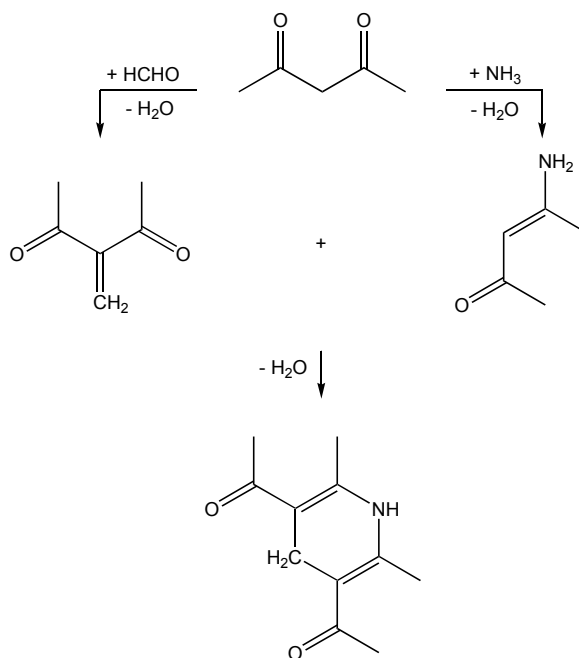


Abb. 8-3: Reaktionsablauf bei der Hantzsch-Synthese mit Acetylaceton, Formaldehyd und Ammoniak.<sup>[209]</sup>

Jeweils 1000  $\mu\text{L}$  der zu untersuchenden Proben wurden in 250 mL Meßkolben mit destilliertem Wasser verdünnt. Diese Verdünnung war notwendig, da ab einer Formaldehydkonzentration von  $8 \mu\text{g mL}^{-1}$ , die bei allen Versuchen überschritten wurde, das entstehende 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin in nadelförmigen gelben Kristallen ausfallen kann. In verschließbaren Reaktionsgefäßen wurden zu 5000  $\mu\text{L}$  der verdünnten Proben jeweils 2500  $\mu\text{L}$  der beiden Reagenzkomponenten pipettiert (Komponente 1: Lösung von 150 g Ammoniumacetat in 500 mL destilliertem Wasser, Komponente 2: Lösung von 3 mL Essigsäure und 2 mL Acetylaceton in 500 mL destilliertem Wasser). In einem Wasserbad bei  $40^\circ\text{C}$  wurden die angesetzten Reaktionsmischungen 30 min stehengelassen. Nach einer Abkühlzeit von weiteren 30 min konnte die photometrische Messung der so vorbereiteten Proben im UV-VIS-Spektrometer bei 412 nm erfolgen. Wichtig war hierbei die Nullpunkteinstellung des Spektrometers vor einer Meßreihe mit einer zusätzlich angesetzten Blindlösung, die kein Formaldehyd enthielt. Um Fehler beim Einstellen der Meßküvette im Strahlengang des Spektrometers auszuschließen, wurde diese dreimal nacheinander in das UV-VIS-Spektrometer eingestellt und gemessen. Etwaige Ausreißer wurden verworfen. Mit Hilfe einer zuvor aufgenommenen Kalibriergeraden konnte die Konzentration an Formaldehyd ermittelt werden.

Der zur Erstellung der Kalibriergeraden verwendete Formaldehyd lag in Form einer ca. 37 %-igen wäßrigen Lösung, die mit 10-15 % Methanol stabilisiert war, vor. Der exakte Gehalt dieser Lösung wurde mit der Natriumsulfit-Methode bestimmt.<sup>[169]</sup> Dazu wurden im Erlenmeyerkolben 25 mL einer molaren wäßrigen Natriumsulfit-Lösung vorgelegt (126 g wasserfreies Natriumsulfit wurden in soviel destilliertem Wasser gelöst, daß 1 L an Lösung entsteht). Nach Zugabe von Formaldehydlösung (ca. 1,5 g) wurde mit 1 N Salzsäure gegen Thymolphthalein als Indikator titriert (Verbrauch ca. 20 mL).

Die sehr gute Reproduzierbarkeit der photometrischen Formaldehyd-Bestimmungsmethode wurde bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur und -zeit, Abkühlzeit, Verdünnung des Reaktorausstrages sowie hinsichtlich der Haltbarkeit der Reagenzlösungen getestet und bestätigt. Diese Methode ist bei den milden Bedingungen sehr spezifisch. Vorhandenes Acetaldehyd reagiert langsamer als Formaldehyd zu 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrocollidin, welches eine Absorptionsbande bei 388 nm besitzt. Bei großen Konzentrationen an Acetaldehyd, wie sie bei der Propylenoxidation auftraten, kann es zu Querempfindlichkeiten kommen. Hier fand die photometrische Formaldehydbestimmung keine Anwendung. Andere im wäßrigen Reaktorausstrag vorliegende Substanzen führen zu keinen Querempfindlichkeiten.

Die Bestimmung von  $\text{Cr}^{6+}$  in den flüssigen Autoklavenausträgen der Korrosionsversuche geschah ohne Vorbehandlung bei einer Wellenlänge von 350 nm. Auch hier wurde vor jeder Meßreihe der Nullpunkt des Spektrometers mit einer Blindlösung eingestellt und eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Mit einer zuvor aufgenommenen Kalibriergeraden konnte die Konzentration an  $\text{Cr}^{6+}$  ermittelt werden.

## 8.7 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Konzentration an  $\text{Ag}^+$  in den flüssigen Proben der Partialoxidationsversuche mit silberhaltigen Heterogenkatalysatoren und der Korrosionsversuche, wurde mit Hilfe eines AAS-Gerätes bestimmt. Vor jeder Meßreihe wurde eine Kalibriergerade mit wäßrigen Lösungen erstellt, die zwischen 1 und  $5 \mu\text{g mL}^{-1}$   $\text{Ag}^+$  enthielten. Für Silberionenkonzentration  $> 5 \mu\text{g mL}^{-1}$  wurden die zu untersuchenden Proben vor der Messung mit destilliertem Wasser 10fach verdünnt. Das AAS-Gerät wurde mit einer Acetylen/Luft-Flamme und einem Lampenstrom von 3,5 mA betrieben. Die Flammenemission fand bei einer Bandbreite von 0,5 nm und einer Wellenlänge von 328,1 nm statt. Die Reproduzierbarkeit der Meßdaten wurde durch eine Dreifachbestimmung gewährleistet. Andere Metallionen konnten in den einzelnen Proben mit dieser Methode nicht festgestellt werden oder waren nur in Spuren vorhanden (s. Kap. 10).

## 8.8 pH-Wert

Bei jeder anfallenden flüssigen Probe bei den Versuchen zu Partialoxidationen in überkritischem Wasser wurde der pH-Wert mit einer pH-Einstabmeßkette mit integriertem Temperaturfühler gemessen. Das verwendete Gerät wurde wöchentlich mit entsprechenden Kalibrierlösungen neu kalibriert.

## 9 Versuchsauswertung

### 9.1 Partialoxidentationen in überkritischem Wasser

Für die Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse bei den Partialoxidentationen in überkritischem Wasser wurden typische reaktionskinetische Größen errechnet. Im folgenden werden die verwendeten mathematischen Gleichungen aufgeführt und erläutert. Dabei werden für die einzelnen Größen die gleichen Einheiten wie in den Kapiteln 10.2 bis 10.4 und den Anhängen 13.3 bis 13.5 verwendet, so daß spezifische Umrechnungsfaktoren in den Gleichungen auftreten.

Zur Bestimmung der Verweilzeit im Reaktor (Gl. (9-1)) wird die bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorliegende Dichte benötigt. Da eine direkte Bestimmung der Dichte unter Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, wurden die in der Literatur angegebenen Dichtedaten von Wasser verwendet.<sup>[198]</sup> Dies ist hier zulässig, da die Versuche mit hohen Wasseranteilen (meistens  $w(\text{H}_2\text{O})_0 > 95 \%$ ) durchgeführt wurden.<sup>[32, 210]</sup>

$$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{p,T}}{\dot{m}(\text{ges})_0} \cdot 0,06 \quad (9-1)$$

$$\begin{aligned} \tau &= \text{Verweilzeit im Reaktor in s} \\ V_R &= \text{freies Volumen des Reaktors in cm}^3 \\ \rho_{p,T} &= \text{Dichte bei den eingestellten Parametern (p und T) in kg m}^{-3}[198] \\ \dot{m}(\text{ges})_0 &= \text{Feedmassenstrom in g min}^{-1} \end{aligned}$$

mit:

$$V_R = V_{R,0} - V_{\text{Kat}} \quad (9-2)$$

$$\begin{aligned} V_{R,0} &= \text{freies Volumen des Reaktors ohne Katalysatorschüttung} = 16 \text{ cm}^3 \\ V_{\text{Kat}} &= \text{Volumen des eingesetzten Heterogenkatalysators in cm}^3 \end{aligned}$$

und:

$$V_{\text{Kat}} = \frac{m_{\text{Kat},0}}{\rho_{\text{Kat}}} \quad (9-3)$$

$m_{\text{Kat},0}$  = Masse des eingesetzten Heterogenkatalysators in g

$\rho_{\text{Kat}}$  = Dichte des eingesetzten Heterogenkatalysators in  $\text{g cm}^{-3}$

Bei Meßreihen, in denen die Verweilzeit konstant blieb, wurde der einzustellende Massenstrom, der den unterschiedlichen Dichten bei Druck- bzw. Temperaturvariationen angepaßt werden mußte, nach entsprechender Umstellung von Gleichung 9-1 ermittelt.

Zur Bestimmung der Stoffmengenströme des verwendeten organischen Edukts und von Sauerstoff im Feed werden die jeweiligen Massenanteile benötigt. Diese berechnen sich nach:

$$w(\text{org})_0 = \frac{m(\text{org})}{m(\text{org}) + m(\text{O}_2) + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \quad (9-4)$$

$$w(\text{O}_2)_0 = \frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{org}) + m(\text{O}_2) + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \quad (9-5)$$

$w(\text{org})_0$  = Massenanteil des organischen Edukts im Feed in %

$w(\text{O}_2)_0$  = Massenanteil von Sauerstoff im Feed in %

$m(\text{org})$  = Masse an organischem Edukt in g

$m(\text{O}_2)$  = Masse an Sauerstoff in g

$m(\text{H}_2\text{O})$  = Masse an Wasser in g

mit:

$$m(\text{org}) = n(\text{org}) \cdot M(\text{org}) \quad (9-6)$$

$$m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) \quad (9-7)$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \quad (9-8)$$

$n(\text{org})$  = Stoffmenge des organischen Edukts in mol

$n(\text{O}_2)$  = Stoffmenge von Sauerstoff in mol

$n(\text{H}_2\text{O})$  = Stoffmenge von Wasser in mol

$M(\text{org})$  = molare Masse des organischen Edukts in  $\text{g mol}^{-1}$

$M(\text{O}_2)$  = molare Masse von Sauerstoff in  $\text{g mol}^{-1}$

$M(\text{H}_2\text{O})$  = molare Masse von Wasser in  $\text{g mol}^{-1}$

und:

$$n(\text{org}) = \frac{x(\text{org})_0 \cdot 1 \text{ mol}}{100} \quad (9-9)$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{x(\text{O}_2)_0 \cdot 1 \text{ mol}}{100} \quad (9-10)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(100 - x(\text{org})_0 - x(\text{O}_2)_0) \cdot 1 \text{ mol}}{100} \quad (9-11)$$

$x(\text{org})_0$  = Stoffmengenanteil des organischen Edukts im Feed in %

$x(\text{O}_2)_0$  = Stoffmengenanteil von Sauerstoff im Feed in %

Mit den erhaltenen Massenanteilen und dem Feedmassenstrom können die jeweiligen Stoffmengenströme im Feed ermittelt werden:

$$\dot{n}(\text{org})_0 = \frac{w(\text{org})_0 \cdot \dot{m}(\text{ges})_0}{M(\text{org})} \cdot 10 \quad (9-12)$$

$$\dot{n}(\text{O}_2)_0 = \frac{w(\text{O}_2)_0 \cdot \dot{m}(\text{ges})_0}{M(\text{O}_2)} \cdot 10 \quad (9-13)$$

$\dot{n}(\text{org})_0$  = Stoffmengenstrom des organischen Edukts im Feed in  $\text{mmol min}^{-1}$

$\dot{n}(\text{O}_2)_0$  = Stoffmengenstrom von Sauerstoff im Feed in  $\text{mmol min}^{-1}$

Zur Bestimmung des Massenstroms des Abgases wird dessen Dichte benötigt. Diese berechnet sich unter Annahme idealen Verhaltens mit dem gemessenen Druck des Abgasstroms und der Umgebungstemperatur nach:

$$\rho(\text{Gas}) = \rho(\text{Luft}) \cdot \frac{p(\text{Mes}) \cdot T^\circ}{p^\circ \cdot T(\text{Mes})} \cdot \frac{\sum_i \phi_i \cdot M_i}{100 \cdot M(\text{Luft})} \quad (9-14)$$

$\rho(\text{Gas})$	=	Dichte des Abgasstroms in $\text{g L}^{-1}$
$\rho(\text{Luft})$	=	Dichte der Luft bei Standardbedingungen = $1,2928 \text{ g L}^{-1}$
$p(\text{Mes})$	=	Druck des Abgasstroms zum Zeitpunkt der Messung in mbar
$T(\text{Mes})$	=	Umgebungstemperatur zum Zeitpunkt der Messung in K
$p^\circ$	=	Standard-Luftdruck = 1013 mbar
$T^\circ$	=	Standard-Temperatur = 273,15 K
$\phi_i$	=	Volumenanteil des Stoffes i im Abgasstrom in %
$M_i$	=	molare Masse des Stoffes i in $\text{g mol}^{-1}$
$M(\text{Luft})$	=	molare Masse der Luft = $28,95 \text{ g mol}^{-1}$

Mit der berechneten Dichte und dem gemessenen Volumenstrom des Abgases erhält man die Massenströme der nach dem Reaktor vorliegenden gasförmigen und flüssigen Phase aus:

$$\dot{m}(\text{Gas}) = \frac{\dot{V}(\text{Gas}) \cdot \rho(\text{Gas})}{1000} \quad (9-15)$$

$$\dot{m}(\text{Fl.}) = \dot{m}(\text{ges})_0 - \dot{m}(\text{Gas}) \quad (9-16)$$

$\dot{m}(\text{Gas})$	=	Massenstrom des Abgases in $\text{g min}^{-1}$
$\dot{m}(\text{Fl.})$	=	Massenstrom der den Reaktor verlassenden Flüssigkeit in $\text{g min}^{-1}$
$\dot{V}(\text{Gas})$	=	Volumenstrom des Abgases in $\text{mL min}^{-1}$

Mit Hilfe der gemessenen Volumenanteile der nach der Reaktion im Abgasstrom vorliegenden Substanzen werden die zugehörigen Stoffmengenströme wie folgt bestimmt:

$$\dot{n}_i(\text{Gas}) = \frac{\dot{V}(\text{Gas}) \cdot \phi_i}{100} \cdot \frac{T^0 \cdot p(\text{Mes})}{V_M \cdot p^0 \cdot T(\text{Mes})} \quad (9-17)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_i(\text{Gas}) &= \text{Stoffmengenstrom des Stoffes i im Abgas in mmol min}^{-1} \\ V_M &= \text{Molvolumen eines idealen Gases} = 22,414 \text{ L mol}^{-1} \end{aligned}$$

Der Volumenanteil an Wasserstoff, der bei den Versuchen zur Methanoloxidation auftrat, konnte nicht direkt analytisch bestimmt werden. Er wurde als Differenz zu 100 % der sonst in der Gasphase vorhandenen Stoffe (CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>) berechnet:

$$\phi(\text{H}_2) = 100 - \sum_i \phi_i \quad (9-18)$$

$$\phi(\text{H}_2) = \text{Volumenanteil von Wasserstoff im Abgasstrom in \%}$$

Die Stoffmengenströme der nach der Reaktion vorliegenden Substanzen in der Flüssigphase werden mit Hilfe der gemessenen Massenanteile bestimmt:

$$\dot{n}_i(\text{Fl.}) = \frac{\dot{m}(\text{Fl.}) \cdot w_i}{M_i} \cdot 10 \quad (9-19)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_i(\text{Fl.}) &= \text{Stoffmengenstrom des Stoffes i in der flüssigen Phase in mmol min}^{-1} \\ w_i &= \text{Massenanteil des Stoffes i in der flüssigen Phase in \%} \end{aligned}$$



Die Kohlenstoffbilanz wird nach Gleichung 9-20 als Verhältnis des nach der Reaktion erfaßten Kohlenstoffs zu dem zuvor eingesetzten Kohlenstoff angegeben. Ein Wert über 100 % bedeutet also, daß nach der Reaktion analytisch mehr Kohlenstoff gefunden wurde, als vor der Reaktion eindosiert wurde.

$$C = \frac{\sum_i \dot{n}_i \cdot z_i}{\dot{n}(\text{org})_0 \cdot z(\text{org})} \cdot 100 \quad (9-20)$$

$C$  = Kohlenstoffbilanz in %

$z_i$  = Anzahl der C-Atome in der Substanz  $i$  (dimensionslos)

$z(\text{org})$  = Anzahl der C-Atome des organischen Edukts (dimensionslos)

Die Umsätze des verwendeten organischen Edukts und von Sauerstoff werden aus den Verhältnissen des im Reaktor umgesetzten Stoffmengenstroms zum zugeführten Stoffmengenstrom erhalten:

$$U(\text{org}) = \frac{\dot{n}(\text{org})_0 - \dot{n}(\text{org})}{\dot{n}(\text{org})_0} \cdot 100 \quad (9-21)$$

$$U(\text{O}_2) = \frac{\dot{n}(\text{O}_2)_0 - \dot{n}(\text{O}_2)}{\dot{n}(\text{O}_2)_0} \cdot 100 \quad (9-22)$$

$U(\text{org})$  = Umsatz an organischem Edukt in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ )

$U(\text{O}_2)$  = Umsatz von Sauerstoff in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ )

$\dot{n}(\text{org})$  = Stoffmengenstrom des organ. Edukts nach der Rkt. in  $\text{mmol min}^{-1}$

$\dot{n}(\text{O}_2)$  = Stoffmengenstrom von Sauerstoff nach der Reaktion in  $\text{mmol min}^{-1}$

Der für die Umsatzbestimmung benötigte Stoffmengenstrom des organischen Edukts nach der Reaktion  $\dot{n}(\text{org})$  wurde bei der Auswertung der Methanversuche nicht mit Gleichung (9-17) bestimmt, sondern durch Subtraktion des Stoffmengenstroms aller erhaltenen Produkte vom eingesetzten Stoffmengenstrom des organischen Edukts  $\dot{n}(\text{org})_0$ , also Methan (Gl. (9-23)). Diese Vorgehensweise war hier notwendig, da bei vielen Meßeinstellungen nur sehr geringe Umsätze an Methan erhalten wurden, was zu C-Bilanzen über 100 % führte. Die exakte Bestimmung eines sehr großen Stoffmengenanteils ist analytisch sehr schwierig. Relative Meßgenauigkeiten von  $\pm 1$  % wirken sich hier schon deutlich aus (Problem: Subtraktion

großer Zahlen). Die erhaltenen Umsatzverläufe von Methan sind in ihrer Form denen von Sauerstoff ähnlich (bei Sauerstoff wurde der Stoffmengenstrom mit Gleichung (9-17) bestimmt). Dies ist auch zu erwarten, da hier keine Produkte mit mehr als einem Kohlenstoffatom gefunden wurden. Die Berechnung des Stoffmengenstroms an Methan nach der Reaktion mit Gleichung (9-23) ist demnach berechtigt.

$$\dot{n}(\text{org}) = \dot{n}(\text{org})_0 - \sum_p \dot{n}_p \quad (9-23)$$

$$\dot{n}_p = \text{Stoffmengenstrom des Produkts P in mmol min}^{-1}$$

Die Selektivitäten der erhaltenen Produkte ergeben sich aus dem Verhältnis zwischen dem gebildeten Stoffmengenstrom des jeweiligen Produkts und dem umgesetzten Stoffmengenstrom des organischen Edukts unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten (wobei  $\dot{n}_p = \dot{n}_i(\text{Gas})$ , berechnet nach Gl. (9-17) oder  $\dot{n}_p = \dot{n}_i(\text{Fl.})$ , berechnet nach Gl. (9-19)):

$$S_p = \frac{\dot{n}_p \cdot \nu(\text{org})}{(\dot{n}(\text{org})_0 - \dot{n}(\text{org})) \cdot \nu_p} \cdot 100 \quad (9-24)$$

$$S_p = \text{Selektivität des Produkts P in \% (mol mol}^{-1}\text{)}$$

$$\nu(\text{org}) = \text{stöchiometrischer Koeffizient des organischen Edukts (dimensionslos)}$$

$$\nu_p = \text{stöchiometrischer Koeffizient des Produkts P (dimensionslos)}$$

Die Ausbeuten der erhaltenen Produkte ergeben sich aus dem Verhältnis des gebildeten Stoffmengenstroms des jeweiligen Produkts zum eingesetzten Stoffmengenstrom des organischen Edukts ebenfalls unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten:

$$A_p = \frac{\dot{n}_p \cdot \nu(\text{org})}{\dot{n}(\text{org})_0 \cdot \nu_p} \cdot 100 \quad (9-25)$$

$$A_p = \text{Ausbeute des Produkts P in \% (mol mol}^{-1}\text{)}$$

Selektivitäten und Ausbeuten werden somit auf das eingesetzte organische Edukt bezogen und nicht auf den in den meisten Fällen unterstöchiometrisch eindosierte Sauerstoff. Im Vordergrund stehen die aus dem organischen Edukt entstehenden Stoffe. Ein Bezug auf Sauerstoff würde zu systematischen Fehlern führen, da Reaktionen mit und zu Wasser möglich sind und

so eine Sauerstoffbilanz schwierig ist (Der Sauerstoffanteil, der aus Wasser stammt, ist nicht erfaßbar. Das bei der Reaktion entstehende Wasser kann nicht analytisch bestimmt werden). Darüber hinaus wird in den für die Untersuchungen relevanten wissenschaftlichen Veröffentlichungen auch stets auf das organische Edukt bezogen.<sup>[132, 157, 211-214]</sup> Um die Ergebnisse mit der Reaktion in der Gasphase vergleichen zu können, ist ebenfalls ein Bezug auf das organische Edukt notwendig. Zu beachten ist, daß bei Meßeinstellungen, bei denen Sauerstoff im Unterschuß vorliegt, die maximal erzielbare Ausbeute von vornherein begrenzt ist, da der Umsatz des organischen Edukts hierbei nie 100 % betragen kann (bei einer Selektivität von 100 % ist die Ausbeute so groß wie der ermittelte Umsatz). Aus den Gleichungen (9-21), (9-24) und (9-25) ergibt sich der in Gleichung (9-26) dargestellte Zusammenhang. Zur Erzielung einer hohen Ausbeute des gewünschten Produkts ist eine hohe Selektivität bei gleichzeitig hohem Umsatz erforderlich.

$$A_p = \frac{S_p \cdot U(\text{org})}{100} \quad (9-26)$$

Für Wasserstoff, der bei den Versuchen zur Methanoloxidation auftrat, wurde eine spezifische Wasserstoffentwicklung berechnet. Diese wird aufgrund der Proportionalität, die zwischen dem Stoffmengenstrom des entstehenden Wasserstoffs und dem des eindosierten Methanol besteht, gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$W = \frac{\dot{n}(\text{H}_2)}{\dot{n}(\text{MeOH})} \quad (9-27)$$

$$\begin{aligned} W &= \text{spezifische Wasserstoffentwicklung (dimensionslos)} \\ \dot{n}(\text{H}_2) &= \text{Stoffmengenstrom von Wasserstoff in mmol min}^{-1} \\ \dot{n}(\text{MeOH})_0 &= \text{Stoffmengenstrom von Methanol im Feed in mmol min}^{-1} \end{aligned}$$

Um Messungen mit und ohne Heterogenkatalysator optimal vergleichen zu können, wurden die folgenden Größen mit Hilfe des freien Reaktorvolumens (s. Gl. (9-2)) errechnet. Die Raumzeit (= reziproke Raumgeschwindigkeit) ergibt sich nach:<sup>[215]</sup>

$$RZ = \frac{V_R}{\dot{n}(\text{org})_0} \cdot 60 \quad (9-28)$$

$$RZ = \text{Raumzeit im Reaktor in L s mol}^{-1}$$

Zur Kennzeichnung der Produktleistung und um Reaktoren unterschiedlicher Größe vergleichen zu können, wurde der Begriff Raum-Zeit-Ausbeute geschaffen. Diese ist das Verhältnis des erhaltenen Stoffmengenstroms des jeweiligen Produkts zum freien Reaktorvolumen:

$$RZA_p = \frac{\dot{n}_p}{V_R} \cdot 60 = \frac{\dot{n}(\text{org})_0 \cdot A_p}{V_R} \cdot 0,6 \quad (9-29)$$

$$RZA_p = \text{Raum-Zeit-Ausbeute des Produkts P in mol h}^{-1} \text{ L}^{-1}$$

Zur Beschreibung der zeitlichen Änderung der Konzentration bei chemischen Reaktionen wurde der Begriff Reaktionsgeschwindigkeit eingeführt. Die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit  $r_i$  einer im Reaktionsgeschehen beteiligten Substanz  $i$  beschreibt die durch chemische Reaktion pro Zeit- und Volumeneinheit gebildete oder verbrauchte Stoffmenge dieser Substanz  $i$ .<sup>[179]</sup>

$$r_i = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (9-30)$$

$$\begin{aligned} r_i &= \text{volumenbezogene Reaktionsgeschwin. der Substanz } i \text{ in kmol s}^{-1} \text{ m}^{-3} \\ \nu_i &= \text{stöchiometrischer Koeffizient der Substanz } i \text{ (dimensionslos)} \end{aligned}$$

Zugeschnitten auf das verwendete Tabellenkalkulationsprogramm berechnen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Abreaktion des eingesetzten organischen Edukts und von Sauerstoff gemäß:

$$r(\text{org}) = \frac{(\dot{n}(\text{org})_0 - \dot{n}(\text{org}))}{V_R} \cdot 60 = \frac{\dot{n}(\text{org})_0 \cdot U(\text{org})}{V_R} \cdot 0,6 \quad (9-31)$$

$$r(\text{O}_2) = \frac{(\dot{n}(\text{O}_2)_0 - \dot{n}(\text{O}_2))}{V_R} \cdot 60 = \frac{\dot{n}(\text{O}_2)_0 \cdot U(\text{O}_2)}{V_R} \cdot 0,6 \quad (9-32)$$

$$\begin{aligned} r(\text{org}) &= \text{Reaktionsgeschwindigkeit des organischen Edukts in mol h}^{-1} \text{ L}^{-1} \\ r(\text{O}_2) &= \text{Reaktionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in mol h}^{-1} \text{ L}^{-1} \end{aligned}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung der einzelnen Produkte sind mit den jeweiligen Raum-Zeit-Ausbeuten identisch (Gl. (9-29)).

Für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Stoffmengenanteilen läßt sich die folgende Geschwindigkeitsgleichung in Form von Potenzen angeben:

$$r_i = k_{x,i} \prod_i x_i^{m_i} \quad (9-33)$$

Für die hier untersuchten Reaktionen gilt:

$$r(\text{org}) = k_x(\text{org}) \cdot x(\text{org})^\alpha \cdot x(\text{O}_2)^\beta \quad (9-34)$$

$$r(\text{O}_2) = k_x(\text{O}_2) \cdot x(\text{org})^\alpha \cdot x(\text{O}_2)^\beta \quad (9-35)$$

$$\ln r(\text{org}) = \ln k_x(\text{org}) + \alpha \cdot \ln x(\text{org}) + \beta \cdot \ln x(\text{O}_2) \quad (9-36)$$

$$\ln r(\text{O}_2) = \ln k_x(\text{O}_2) + \alpha \cdot \ln x(\text{org}) + \beta \cdot \ln x(\text{O}_2) \quad (9-37)$$

$k_x(\text{org})$  = stoffmengenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf das organische Edukt in  $\text{mol h}^{-1} \text{L}^{-1}$

$k_x(\text{O}_2)$  = stoffmengenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf Sauerstoff in  $\text{mol h}^{-1} \text{L}^{-1}$

$\alpha$  = partielle Reaktionsordnung des organischen Edukts (dimensionslos)

$\beta$  = partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff (dimensionslos)

mit:

$$x(\text{org}) = \frac{x(\text{org})_0}{100} \cdot \left( 1 - \frac{U(\text{org})}{100} \right) \quad (9-38)$$

$$x(\text{O}_2) = \frac{x(\text{O}_2)_0}{100} \cdot \left( 1 - \frac{U(\text{O}_2)}{100} \right) \quad (9-39)$$

$x(\text{org})$  = Stoffmengenanteil an org. Edukt nach der Reaktion (dimensionslos)

$x(\text{O}_2)$  = Stoffmengenanteil von Sauerstoff nach der Reaktion (dimensionslos)

Durch Variation der Konzentration oder der Stoffmengenanteile der Reaktionspartner bei konstantem Druck und konstanter Temperatur können die partiellen Reaktionsordnungen ermittelt werden. Dazu werden folgende Methoden verwendet:

Zur Bestimmung der Gesamtreaktionsordnung werden in einer Meßreihe gleiche Stoffmengen der Reaktionspartner umgesetzt.<sup>[182]</sup> Somit gilt:  $x(\text{org}) = x(\text{O}_2)$  und man erhält:

$$r(\text{org}) = k_x(\text{org}) \cdot x(\text{org})^{\alpha+\beta} \quad (9-40)$$

$$r(\text{O}_2) = k_x(\text{O}_2) \cdot x(\text{O}_2)^{\alpha+\beta} \quad (9-41)$$

$$\ln r(\text{org}) = \ln k_x(\text{org}) + (\alpha + \beta) \cdot \ln x(\text{org}) \quad (9-42)$$

$$\ln r(\text{O}_2) = \ln k_x(\text{O}_2) + (\alpha + \beta) \cdot \ln x(\text{O}_2) \quad (9-43)$$

In den Auftragungen  $\ln r(\text{org})$  gegen  $\ln x(\text{org})$  und  $\ln r(\text{O}_2)$  gegen  $\ln x(\text{O}_2)$  entspricht die Geradensteigung der Gesamtreaktionsordnung  $(\alpha + \beta)$  der untersuchten Reaktion.

Für die Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung eines Reaktanten muß der Stoffmengenanteil des anderen in der Meßreihe konstant bleiben. Mit  $x(\text{O}_2)^\beta = \text{const}$  oder  $x(\text{org})^\alpha = \text{const}$  ergibt sich:

$$r(\text{org}) = k_x(\text{org}) \cdot x(\text{org})^\alpha \cdot \text{const} \quad (9-44)$$

$$r(\text{O}_2) = k_x(\text{O}_2) \cdot \text{const} \cdot x(\text{O}_2)^\beta \quad (9-45)$$

$$\ln r(\text{org}) = \ln k_x(\text{org}) + \alpha \cdot \ln x(\text{org}) + \ln \text{const} \quad (9-46)$$

$$\ln r(\text{O}_2) = \ln k_x(\text{O}_2) + \ln \text{const} + \beta \cdot \ln x(\text{O}_2) \quad (9-47)$$

In den Auftragungen  $\ln r(\text{org})$  gegen  $\ln x(\text{org})$  bzw.  $\ln r(\text{O}_2)$  gegen  $\ln x(\text{O}_2)$  entspricht die Geradensteigung der partiellen Reaktionsordnung  $\alpha$  bzw.  $\beta$ .

Die Reaktionsordnung des organischen Edukts kann auch mit Hilfe der Bilanzgleichung eines idealen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors ermittelt werden. Für das Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung gilt hierbei folgender Zusammenhang:

$$\frac{U(\text{org})}{100 - U(\text{org})} = \text{const} \cdot RZ \quad (9-48)$$

Ergibt sich bei der Auftragung von  $U(\text{org})/(100 - U(\text{org}))$  gegen die Raumzeit eine Gerade durch den Nullpunkt, so liegt eine Reaktionsordnung von 1 für das organische Edukt vor.

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der chemischen Reaktion wird in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{x,i}$  berücksichtigt (wobei i: (org) oder ( $\text{O}_2$ ) ist).<sup>[216]</sup>

$$k_{x,i} = k_{x,i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_A + p\Delta V^\ddagger}{RT}\right) \quad (9-49)$$

$E_A$  = Aktivierungsenergie in  $\text{J mol}^{-1}$

$\Delta V^\ddagger$  = Aktivierungsvolumen in  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$

$p$  = Reaktionsdruck in MPa

$R$  = universelle Gaskonstante =  $8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$T$  = Reaktionstemperatur in K

Die partiellen Ableitungen von  $k_{x,i}$  nach der Temperatur und dem Druck führen zur Aktivierungsenergie  $E_A$  und zum Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$ :

$$\left(\frac{\partial \ln k_{x,i}}{\partial T^{-1}}\right)_p = -\frac{E_A}{R} \quad (9-50)$$

$$\left(\frac{\partial \ln k_{x,i}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (9-51)$$

Mit Hilfe der Geradensteigung in der Auftragung  $\ln k_{x,i}$  (nach Gl. (9-36) bzw. (9-37)) gegen  $1/T$  kann die Aktivierungsenergie ermittelt werden; mit Hilfe der Geradensteigung in der Auftragung  $\ln k_x$  gegen  $p$  das Aktivierungsvolumen. Wegen der Überlagerungsmöglichkeit

mit Adsorptionswärmen und Reaktionsenthalpien infolge vorgelagerter Gleichgewichte werden keine „wahren“ sondern sog. „scheinbare Aktivierungsenergien“ erhalten.<sup>[44]</sup>

Die Auswertungen erfolgten mit dem Tabellenkalkulationsprogramm Excel 97 SR-2 der Fa. Microsoft. Dabei wurden für jeden Meßpunkt zunächst die in den Gleichungen (9-1) bis (9-32) dargestellten Größen bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten wurden bei Meßreihen ohne Verwendung eines Heterogenkatalysators Diagramme erstellt, aus denen die Abhängigkeiten der Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten der einzelnen Substanzen von der jeweiligen Parametervariation (Druck, Temperatur, Feedkonzentration oder Stöchiometrieverhältnis) ersichtlich werden. Für das Stöchiometrieverhältnis  $x(\text{org})/x(\text{O}_2)$  wurde häufig die Variable  $X$  verwendet. In diesen Diagrammen wurden die Meßpunkte stoffbezogen eingetragen. Wegen der Vielzahl an Stoffen, die bei der Propylenoxidation entstanden sind, wurden diese in  $\text{C}_1$ -,  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_3$ -Komponenten aufgeteilt und die Selektivitäten und Ausbeuten in je drei separate Diagramme eingetragen. Bei Messungen mit Heterogenkatalysator wurden anstelle der Ausbeuten die Raum-Zeit-Ausbeuten verwendet. Hier wurden in den Diagrammen die Meßpunkte katalysatorbezogen eingetragen, so daß für einen Stoff die Einflüsse der unterschiedlichen Katalysatoren untereinander verglichen werden können. Bei der Propylenoxidation erfolgte eine grafische Darstellung nur für den Haupt- und wichtigsten Nebenprodukte. In den Anhängen 13.3 bis 13.5 befinden sich die Diagramme und in Tabellen die errechneten Größen zusammen mit den Reaktionsbedingungen und Analysedaten.

Nach dieser „primären Auswertung“ erfolgte im Anschluß die Bestimmung von Reaktionsordnungen, scheinbaren Aktivierungsenergien und -volumina mit Hilfe der Gleichungen (9-33) bis (9-51). Dazu wurden die Daten im Tabellenkalkulationsprogramm entsprechend der zu bestimmenden Größe neu angeordnet. Geradensteigungen, Achsenabschnitte und Bestimmtheitsmaße wurden unter Ausschluß von Ausreißern mittels linearer Regression ermittelt. Eine grafische Darstellung der Geraden erfolgt nur für die Reaktionen ohne Heterogenkatalysatoren (s. Kap. 10.2.2, 10.3.2 und 10.4.2). Die erhaltenen Werte werden teils tabellarisch, teils grafisch bei der Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse in den Kapiteln 10.2 bis 10.4 sowie in den Anhängen 13.3.10 bis 13.3.12 dargestellt.

Die in den Diagrammen dargestellten Kurvenverläufe stellen Verbindungslinien zwischen den einzelnen Meßpunkten dar (häufig wurde die Einstellung „Linien glätten“ verwendet). Eine optimale mathematische Anpassung jedes Kurvenverlaufes (insgesamt mehr als 1000) ist mit



dem verwendeten Programm nur „von Hand“ möglich. Da dies einen enormen Zeitbedarf in Anspruch nehmen würde und bei der Ergebnisbetrachtung keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn brächte, wurde darauf verzichtet. Außerdem wurde auf das Herausnehmen von Ausreißern aus den gleichen Gründen verzichtet. Bei der Beschreibung der Ergebnisse und deren Diskussion bleiben diese unberücksichtigt. Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten wurden immer stoffmengenanteilbezogen bestimmt (s. Gl. (9-21), (9-22), (9-24) und (9-25)). Falls nicht angegeben, handelt es sich bei Prozentangaben um % (mol mol<sup>-1</sup>) (Anmerkung: der stoffmengenanteilbezogene Umsatz ist mit dem massenanteilbezogenen identisch).

## 9.2 Korrosion

Bei den Korrosionsversuchen und bei Partialoxidationen mit Verwendung eines Heterogenkatalysators wurde eine spezifische Abtragsrate von Silber und im Falle der Korrosionsversuche auch von Chrom bestimmt. Die verwendete Gleichung basiert auf folgendem Ansatz: Die Metallionenkonzentration im flüssigen Reaktor- bzw. Autoklavenausstrag ist proportional der Masse an Silber im eingebrachten Material und umgekehrt proportional dem Volumenstrom der den Reaktor verlassenden Flüssigkeit. Damit ergibt sich für die spezifische Abtragsrate  $\chi_i$  (wobei i: (Ag) oder (Cr) ist) der Zusammenhang:

$$\chi_i = \frac{c_i \cdot \dot{V}(\text{Fl.})}{m_{\text{Ag},0} \cdot 1000} \quad (9-52)$$

$$\begin{aligned} \chi_i &= \text{spezifische Abtragsrate der Substanz i in mg g}^{-1} \text{ h}^{-1} \\ c_i &= \text{Metallionenkonzentration der Substanz i in } \mu\text{g mL}^{-1} \\ \dot{V}(\text{Fl.}) &= \text{Volumenstrom der den Reaktor verlassenden Flüssigkeit in mL h}^{-1} \\ m_{\text{Ag},0} &= \text{Masse an eingewogenem Silber in g} \end{aligned}$$

Der Gehalt an Chromionen in den flüssigen Austrägen der Korrosionsversuche stammt vom Autoklavenmaterial Inconel 625<sup>®</sup>. Auch hier wurde auf die eingewogene Masse an Silber bezogen. Silberionen besitzen einen erheblichen Einfluß bei der Korrosion des Autoklavenmaterials (s. Kap. 10.5). Im Falle der Partialoxidationen wurde nicht der Volumenstrom, sondern der Massenstrom der den Reaktor verlassenden Flüssigkeit bestimmt (s. Gl. (9-16)). Da der Wasseranteil  $w(\text{H}_2\text{O})_0$  meistens weit über 95 % betrug, entspricht der Massenstrom in g h<sup>-1</sup> etwa dem Volumenstrom in mL h<sup>-1</sup>. Geringfügig auftretende Dichtunterschiede wurden

somit vernachlässigt ( $\rho \approx 1000 \text{ kg m}^{-3}$ ). Die Ergebnisse sind grafisch in Kapitel 10 sowie tabellarisch im Anhang 13.6 dargestellt.

### 9.3 Dichtebestimmungen überkritischer wäßriger Systeme

Das für die Dichtebestimmung benötigte in Abhängigkeit von Temperatur und Druck variierende „scheinbare Volumen“ der Hochdruck-Sichtzelle berechnet sich, unter Verwendung der Dichtedaten von Wasser aus Literaturangaben,<sup>[198]</sup> nach:

$$V_{\text{HS}} = \frac{V_{25} \cdot \rho(\text{H}_2\text{O})_{25}}{\rho} \quad (9-53)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{HS}} &= \text{scheinbares Volumen der Hochdruck-Sichtzelle in m}^3 \\ V_{25} &= \text{eindosiertes Flüssigkeitsvolumen bei 25 °C in m}^3 \\ \rho(\text{H}_2\text{O})_{25} &= \text{Dichte von Wasser bei 25 °C} = 988 \text{ kg m}^{-3[198]} \\ \rho &= \text{Dichte bei den eingestellten Parametern in kg m}^{-3[198]} \end{aligned}$$

Mit dem scheinbare Volumen der Sichtzelle und dem eindosierten Flüssigkeitsvolumen der untersuchten Mischung kann die Dichte der Mischung berechnet werden:

$$\rho_{\text{M}} = \frac{\rho_{\text{M},25} \cdot V_{\text{M}}}{V_{\text{HS}}} \quad (9-54)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{M}} &= \text{Dichte der Mischung bei den eingestellten Parametern in kg m}^{-3} \\ \rho_{\text{M},25} &= \text{Dichte der Mischung bei 25 °C in kg m}^{-3} \\ V_{\text{M}} &= \text{eindosiertes Flüssigkeitsvolumen der Mischung in m}^3 \end{aligned}$$

Die Dichte der Mischung bei 25 °C wird durch anteilige Mittelung der Dichten der reinen Komponenten bestimmt. Die Ergebnisse sind grafisch in Kapitel 10.6 sowie tabellarisch in den Anhängen 13.7 und 13.8 dargestellt.

## 9.4 Fehlerbetrachtung

Für eine berechnete Größe die aus einer Mittelwertbildung resultiert (z. B. für partielle Reaktionsordnungen) wird die Standardabweichung gemäß Gleichung (9-55) berechnet.

$$SA = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}} \quad (9-55)$$

$SA$  = Standardabweichung

$n$  = Anzahl der Werte

$x$  = Einzelwert

Das Bestimmtheitsmaß (der Korrelationskoeffizient) für eine Gerade, deren Steigung z. B. zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie oder des Aktivierungsvolumens benötigt wird, ergibt sich nach Gleichung (9-56).

$$BM = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{\left[ n \sum x^2 - (\sum x)^2 \right] \left[ n \sum y^2 - (\sum y)^2 \right]}} \quad (9-56)$$

$BM$  = Bestimmtheitsmaß

$n$  = Anzahl der Wertepaare

$x$  = x-Wert

$y$  = y-Wert

Für die in Kapitel 10 und in den Anhängen 13.3 bis 13.8 angegebenen Größen werden Fehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt. Diese sind in Tabelle 9-1 angegeben.

**Tabelle 9-1: Fehlerangaben für die in Kapitel 10 und in den Anhängen 13.3 bis 13.8 angegebenen Größen.**

Größe	Symbol	Fehler $\pm$
(Reaktions-)Temperatur	$T$	1 °C
(Reaktions-)Druck	$p$	0,2 MPa
Feedmassenstrom	$\dot{m}(\text{ges})_0$	1 %
Stoffmengenanteil der organischen Substanz	$x(\text{org})$	1 %
Stoffmengenanteil von Sauerstoff	$x(\text{O}_2)$	1 %
Stöchiometrieverhältnis	$X$	2 %
Katalysatormasse	$m_{\text{Kat}}$	0,001 g
Volumenstrom des Abgases	$\dot{V}(\text{Gas})$	1 %
Druck des Abgasstroms zum Zeitpunkt der Messung	$p(\text{Mes})$	1 mbar
Umgebungstemperatur zum Zeitpunkt der Messung	$T(\text{Mes})$	1 °C
Massenanteil eines flüssigen Produkts	$w_i$	1 %
Volumenanteil eines gasförmigen Produkts	$\phi_i$	1 %
Verweilzeit im Reaktor	$\tau$	5 %
Freies Volumen im Reaktor	$V_R$	2 %
Stoffmengenstrom des organischen Edukts im Feed	$\dot{n}(\text{org})_0$	3 %
Stoffmengenstrom von Sauerstoff im Feed	$\dot{n}(\text{O}_2)_0$	3 %
Dichte des Abgasstroms	$\rho(\text{Gas})$	5 %
Massenstrom des Abgases	$\dot{m}(\text{Gas})$	6 %
Massenstrom der den Reaktor verlassenden Flüssigkeit	$\dot{m}(\text{Fl.})$	1 %
Stoffmengenstrom des Stoffes i im Abgas	$\dot{n}_i(\text{Gas})$	3 %
Stoffmengenstrom des Stoffes i in der flüssigen Phase	$\dot{n}_i(\text{Fl.})$	2 %
Kohlenstoffbilanz	$C$	5...10 %
Umsatz des organischen Edukts	$U(\text{org})$	4 %
Umsatz von Sauerstoff	$U(\text{O}_2)$	4 %
Selektivität des Produkts P	$S_P$	7 %
Ausbeute des Produkts P	$A_P$	3 %
Raum-Zeit	$RZ$	3 %
Raum-Zeit-Ausbeute	$RZA_P$	4 %
Reaktionsgeschwindigkeit des organischen Edukts	$r(\text{org})$	6 %
Reaktionsgeschwindigkeit von Sauerstoff	$r(\text{O}_2)$	6 %
stoffmengenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	$k_{x,i}$	8 %
scheinbare Aktivierungsenergie	$E_A$	10 %
Aktivierungsvolumen	$\Delta V^\ddagger$	10 %
Spezifische Abtragsrate der Substanz i	$\chi_i$	3 %
Dichte der Mischung bei den eingestellten Parametern	$\rho_M$	3 %

## 10 Ergebnisse und Diskussion

### 10.1 Übersicht der durchgeführten Versuche

Die verwendete Apparatur zur Untersuchung von Partialoxidationen in überkritischem Wasser ist in Kapitel 6.1, der Versuchsablauf in Kapitel 7.1 beschrieben. Vor den jeweiligen Versuchen unter oxidativen Bedingungen wurde das Verhalten der als Edukte verwendeten Stoffe, Methanol und Propylen, in überkritischem Wasser in einigen Messungen untersucht. Das Verhalten von Methan in überkritischem Wasser ist in der Literatur bereits beschrieben,<sup>[98]</sup> so daß diesbezüglich eigene Untersuchungen nicht durchgeführt werden mußten.

Die Partialoxidationen von Methanol, Methan und Propylen in überkritischem Wasser wurden zunächst ohne Heterogenkatalysatoren umfassend in jeweils sieben Meßreihen untersucht. Aus Sicherheitsgründen und um die Dichte von Wasser für die Auswertungen verwenden zu können, wurden die Untersuchungen mit hohen Wasseranteilen (meistens  $> 95 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ ) durchgeführt. Da sich bei Temperatur- und Druckvariationen die Dichte von überkritischem Wasser ändert, ändert sich auch gleichzeitig die Verweilzeit im Reaktor. Es konnte also entweder die Verweilzeit oder der Feedmassenstrom konstant gehalten werden. Bei gleicher Feedzusammensetzung war somit entweder die Verweilzeit der Teilchen gleich und die Teilchenkonzentration im Reaktor unterschiedlich oder umgekehrt.

Die organische Komponente und der Sauerstoff wurden immer stoffmengenanteilbezogen eindosiert. Meistens wurde die organische Komponente im Überschuß eingesetzt, da im Vordergrund die Erzielung hoher Selektivitäten an Partialoxidationsprodukten stand. In jeder Meßreihe wurden Variationen eines Parameters (sog. primäre Variation) bei unterschiedlichen Werten eines zweiten Parameters (sog. sekundäre Variation) durchgeführt. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten oder ergaben sich (im Falle der Verweilzeit oder des Feedmassenstroms) aus den eingestellten Bedingungen.

Die sieben Meßreihen beinhalten folgende Parametervariationen:

1.  $x(\text{ges})_0$ - $T$ : Variation der Feedkonzentration bei mehreren Temperaturen, einem Stöchiometrie-verhältnis von 1 und konstanten Werten für:  $p$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0$ .
2.  $x(\text{org})_0$ - $T$ : Variation des Stoffmengenanteils der organischen Komponente im Feed bei mehreren Temperaturen und konstanten Werten für:  $p$ ,  $x(\text{O}_2)_0$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0$ .
3.  $x(\text{O}_2)_0$ - $T$ : Variation des Stoffmengenanteils von Sauerstoff im Feed bei mehreren Temperaturen und konstanten Werten für:  $p$ ,  $x(\text{org})_0$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0$ .
4.  $T$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ : Variation der Temperatur bei mehreren Feedmassenströmen und konstanten Werten für:  $p$ ,  $x(\text{org})_0$  und  $x(\text{O}_2)_0$ .
5.  $T$ - $\tau$ : Variation der Temperatur bei mehreren Verweilzeiten und konstanten Werten für:  $p$ ,  $x(\text{org})_0$  und  $x(\text{O}_2)_0$ .
6.  $p$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ : Variation des Drucks bei mehreren Feedmassenströmen und konstanten Werten für:  $T$ ,  $x(\text{MeOH})_0$  und  $x(\text{O}_2)_0$ .
7.  $p$ - $\tau$ : Variation des Drucks bei mehreren Verweilzeiten und konstanten Werten für:  $T$ ,  $x(\text{org})_0$  und  $x(\text{O}_2)_0$ .

Um die Einflüsse der eingesetzten Heterogenkatalysatoren optimal vergleichen zu können, wurden feste Versuchsprogramme verwendet. Bei der heterogen katalysierten Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser wurde für jeden eingesetzten Katalysator ein Versuchsprogramm vollzogen, das über drei Meßtage lief. Dabei war entweder die Temperatur oder die Stöchiometrie über die gesamte Meßzeit konstant. Die heterogen katalysierten Partialoxidationen von Methan und Propylen in überkritischem Wasser erfolgten in kürzeren Versuchsprogrammen, die jeweils einen Tag lang dauerten. Die Versuchsprogramme wurden für Vergleichszwecke auch ohne Heterogenkatalysator durchgeführt.

Als Katalysatoren wurden in erster Linie Blechstücke (3 x 3 x 0,5 mm) aus Silber und einer Gold-Silber-Legierung (Silbergehalt: 2,8 % (g g<sup>-1</sup>)) verwendet. Diese zeigten in überkritischem sauerstoffhaltigem Wasser eine ausreichende Korrosionsstabilität (s. Kap.10-5).<sup>[217, 218]</sup> Bei der Partialoxidation von Methanol und Methan wurde auch die als Reaktormaterial verwendete Nickelbasislegierung Inconel 625<sup>®</sup> in Form von Spänen (> 450 µm) auf ihre katalytische Wirkung getestet. Es fanden des weiteren die technisch eingesetzten Katalysatoren: Silbergranulat (für die Formaldehydsynthese, elektrolytisch abgeschieden, 1...2,5 mm) bei der Partialoxidation von Methanol und ein geträgerter Silberkatalysator (für die Ethylenoxidsynthese, Silbergehalt ca. 17 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial, halbierte zylindrische Körper, ca. 8 x 4 mm)<sup>[219]</sup> bei der Partialoxidation von Methan und Propylen Verwendung.

Zusätzlich wurde das Korrosionsverhalten der als Heterogenkatalysatoren verwendeten Metallbleche mit der in Kapitel 6.2 beschriebenen Apparatur untersucht. Der Versuchsablauf ist in Kapitel 7.2 dargestellt.

Die Bestimmung der Dichten sowie Phasengrenzlinien der flüssigen organischen Edukte und wichtigsten Produkte im binären Gemisch mit Wasser wurde mit der in Kapitel 6.3 beschriebenen Anlage durchgeführt. Die Versuchsbeschreibung findet sich dazu in Kapitel 7.3.

## 10.2 Methanol

### 10.2.1 Verhalten von Methanol in überkritischem Wasser

Zur Untersuchung der Stabilität von Methanol in überkritischem Wasser wurde eine Meßreihe bei  $T = 450\text{ °C}$ ,  $p = 30\text{ MPa}$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  durchgeführt. Dabei wurde der Stoffmengenanteil von Methanol im Feedstrom von 2 bis 40 % variiert.

Bei allen Meßeinstellungen wurden nur sehr geringe Umsätze an Methanol erzielt. Die erhaltenen Volumenströme des Abgases lagen unter dem Mindestvolumenstrom, der für die Gasanalysegeräte benötigt wird, so daß eine quantitative Bestimmung der Substanzen im Abgasstrom nicht möglich war. Qualitativ konnten  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  nachgewiesen werden. In den flüssigen Reaktoraussträgen konnten geringe Mengen an Formaldehyd quantitativ bestimmt werden. Außerdem traten noch Spuren an Ameisensäure auf. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 10-1 dargestellt.

**Tabelle 10-1: Ergebnisse zur Untersuchung der Stabilität von Methanol in überkritischem Wasser bei  $T = 450\text{ °C}$ ,  $p = 30\text{ MPa}$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$ .**

Nr.	$x(\text{MeOH})_0$ in %	$\dot{V}(\text{Gas})^{1)}$ in mL min <sup>-1</sup>	pH-Wert	$U(\text{MeOH})$ in %	$A(\text{HCHO})$ in %
1	2	n.m. <sup>2)</sup>	6,50	1,8	0,052
2	5	11,1	6,48	1,9	0,024
3	10	19,5	6,39	2,2	0,019
4	20	30,4	6,22	2,0	0,014
5	40	40,7	6,12	3,6	0,014

1) bei  $T(\text{Mes}) = 26\text{ °C}$  und  $p(\text{Mes}) = 981\text{ mbar}$ ,

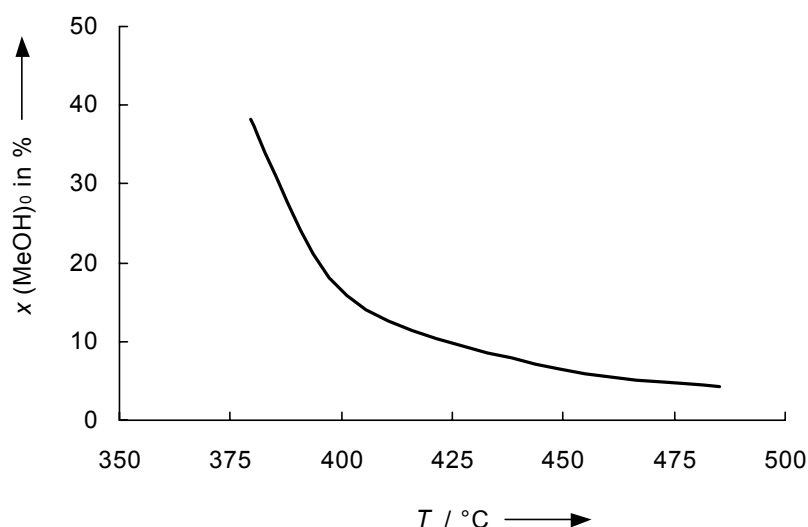
2) n.m.= nicht meßbar.

Methanol ist somit in überkritischem Wasser als nahezu stabil anzusehen. Der geringe Umsatz ist nicht notwendigerweise auf die Reaktion mit Wasser oder eine reine Zerfallsreaktion zurückzuführen, sondern kann auch durch den im verwendeten destillierten Wasser gelösten Sauerstoff (Sauerstoffgehalt:  $8\text{ µg mL}^{-1}$ ) verursacht worden sein.



### 10.2.2 Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren

Um eine spontane Zündung und Pyrolyse des Methanol-Sauerstoff-Gemisches in überkritischem Wasser im verwendeten Temperaturbereich bis 500 °C zu vermeiden, ist die Methanolkonzentration im Feed auf maximal 5 % (mol mol<sup>-1</sup>) zu begrenzen.<sup>[32, 220, 221]</sup> Abbildung 10-1 zeigt den Verlauf der unteren Zündgrenze für einen Gesamtdruck von 27,5 MPa.



**Abb. 10-1:** Untere Zündgrenze von Methanol-Wasser-Gemischen nach Sauerstoffinjektion bei einem Druck von 27,5 MPa ermittelt durch visuelle Beobachtung von hydrothermalen Flammen.<sup>[221]</sup>

Die Reaktionsparameter der primären und sekundären Variationen sowie der konstant gehaltenen Größen der einzelnen Meßreihen beinhaltet Tabelle 10-2. Beispielsweise wurden bei der Meßreihe Nr. 1.1 ( $x(\text{ges})_0$ - $T$ ) die Stoffmengenanteile von Methanol und Sauerstoff gleichzeitig (das Stöchiometrieverhältnis  $X$  betrug also immer 1) sechsmal zwischen 0,125 und 2 % variiert. Dies geschah bei den drei Temperaturen 425, 450 und 475 °C. Bei allen Messungen dieser Reihe betrug der Druck 30 MPa und der Feedmassenstrom 50 g min<sup>-1</sup>.

**Tabelle 10-2: Reaktionsparameter bei den Meßreihen zur Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser ohne Verwendung eines Heterogenkatalysators.**

Nr.	Bezeichnung	primäre Variation	sekundäre Variation
1.1	$x(\text{ges})_0-T$	$x(\text{MeOH})_0 = x(\text{O}_2)_0$ : 0,125; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 %	$T$ : 425; 450; 475 °C
1.2	$x(\text{MeOH})_0-T$	$x(\text{MeOH})_0$ : 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2; 4 %	$T$ : 425; 450; 475 °C
1.3	$x(\text{O}_2)_0-T$	$x(\text{O}_2)_0$ : 0,063; 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 %	$T$ : 425; 450; 475 °C
1.4	$T-\dot{m}(\text{ges})_0$	$T$ : 375; 400; 425; 450; 475; 500 °C	$\dot{m}(\text{ges})_0$ : 50; 100 g min <sup>-1</sup>
1.5	$T-\tau$	$T$ : 375; 400; 425; 450; 475; 500 °C	$\tau$ : 3; 6 s
1.6	$p-\dot{m}(\text{ges})_0$	$p$ : 22; 24; 26; 30; 32; 35 MPa	$\dot{m}(\text{ges})_0$ : 50; 100 g min <sup>-1</sup>
1.7	$p-\tau$	$p$ : 22; 24; 26; 30; 32; 35 MPa	$\tau$ : 3; 6 s
konstante Werte:		$T$ : 450 °C $p$ : 30 MPa $x(\text{MeOH})_0$ : 2 % $x(\text{O}_2)_0$ : 0,125 % $\dot{m}(\text{ges})_0$ : 50 g min <sup>-1</sup>	

Als Produkte bei der Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren konnten Formaldehyd, Ameisensäure, 1,2-Ethandiol, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff quantitativ bestimmt werden. Nur bei drastischen Bedingungen (hohe Temperaturen, hohe Drücke und lange Verweilzeiten) traten zusätzlich Spuren von Methan im Abgasstrom auf.

### 10.2.2.1 Variationen in der Feedzusammensetzung

Die erhaltenen Ergebnisse der Meßreihen, in denen primär die Feedzusammensetzung variiert wurde (Meßreihe Nr. 1.1 bis 1.3), sind in den Anhängen 13.3.1 bis 13.3.3 tabellarisch und grafisch dargestellt.

Aus der Meßreihe, in der das Stöchiometrieverhältnis gleichbleibend 1 betrug (Nr. 1.1 ( $x(\text{ges})_0-T$ )), konnten folgende Erkenntnisse erzielt werden (Anhang 13.3.1):

Die Umsätze  $U(\text{O}_2)$  und  $U(\text{MeOH})$  steigen zunächst mit zunehmender Feedkonzentration und Temperatur. Ab einem Stoffmengenanteil von Methanol und Sauerstoff im Feed von je 1,5 % nimmt der Umsatz an Methanol wieder leicht ab, wohingegen der von Sauerstoff weiter steigt.

Die Selektivität von Formaldehyd fällt mit zunehmender Feedkonzentration und Temperatur. Bei niedrigen Feedkonzentrationen liegt Formaldehyd bei der niedrigsten und mittleren

Temperatureinstellung als Hauptprodukt vor. Die Selektivität von Ameisensäure (AS) fällt zunächst mit zunehmender Feedkonzentration und steigt bei höheren Konzentrationen wieder leicht an. Bei Erhöhung der Temperatur wird weniger Ameisensäure gebildet. 1,2-Ethandiol (ED) ist nicht detektierbar oder - bei der höchsten Temperatureinstellung und hohen Feedkonzentrationen - nur in Spuren vorhanden. Der Selektivitätsverlauf von CO besitzt ein Maximum, welches bei steigender Temperatur bei niedrigeren Feedkonzentrationen liegt. CO ist bei den meisten Meßpunkten das Hauptprodukt. Die Selektivität von CO<sub>2</sub> besitzt ein Maximum, das bei allen Temperaturen bei Stoffmengenanteilen von Methanol und Sauerstoff im Feed von je 1,5 % liegt. Bei steigender Temperatur wird CO<sub>2</sub> vermehrt gebildet.

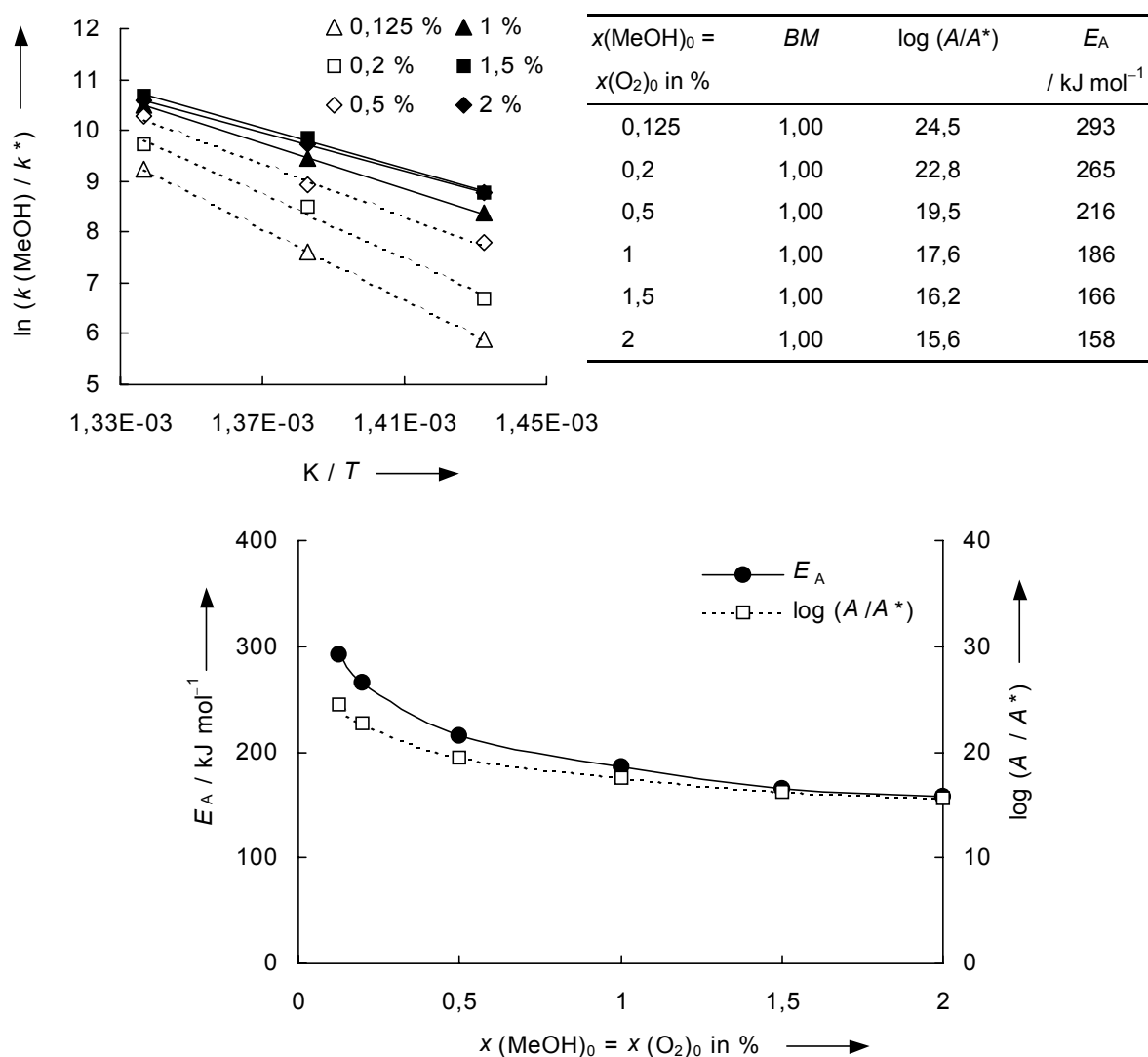
Die Ausbeuteverläufe von 1,2-Ethandiol, CO und CO<sub>2</sub> stimmen tendenziell mit den zugehörigen Selektivitätsverläufen überein. Infolge höherer Umsätze bei einer Temperaturerhöhung steigen die Ausbeuten an Formaldehyd und Ameisensäure bei niedrigen Feedkonzentrationen. Bei hohen Feedkonzentrationen nehmen diese mit steigender Temperatur jedoch ab. Die spezifische Wasserstoffentwicklung nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei Stoffmengenanteilen von Methanol und Sauerstoff von je 1 % und 450 °C ist der Wert am höchsten.

Die Bedingungen, bei denen maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen bei dieser Meßreihe erhalten werden, sind in Abbildung 10-2 dargestellt.

T / °C	475	A(HCHO): 8,3				U(MeOH): 81 S(CO <sub>2</sub> ): 47 A(CO): 35 A(CO <sub>2</sub> ): 38	U(O <sub>2</sub> ): 95 S(ED): 0,7 A(ED): 0,6
	450						
	425		S(HCHO): 46 S(AS): 22			S(CO): 58	A(AS): 4,4
		0,125	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0
$x(\text{MeOH})_0 = x(\text{O}_2)_0$ in %							

Abb. 10-2: Meßreihe 1.1 ( $x(\text{ges})_0$ -T): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50$  g min<sup>-1</sup>.

Da die Variation der Feedkonzentration bei drei Temperaturen durchgeführt wurde, können scheinbare Aktivierungsenergien nach Gleichung (9-50) berechnet werden. Als partielle Reaktionsordnungen wurden die selbst ermittelten (s. Kap. 10.2.3.1) und auch in der Literatur<sup>[85, 86, 89, 91]</sup> angegebenen Werte von  $\alpha=1$  (für Methanol) und von  $\beta=0$  (für Sauerstoff) verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 10-3 dargestellt.



**Abb. 10-3:** Meßreihe 1.1 ( $x(\text{ges})_0$ - $T$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei unterschiedlichen Feedkonzentrationen im Temperaturintervall 425 bis 475 °C;  $X=1$ ,  $p=30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0=50$  g min<sup>-1</sup>. **Links oben:** Geraden unterschiedlicher Feedkonzentration in der Auftragung  $\ln(k(\text{MeOH})/k^*)$  gegen  $1/T$ . **Rechts oben:** Bestimmtheitsmaß  $BM$ ,  $\log(A/A^*)$  und  $E_A$  bei den unterschiedlichen Feedkonzentrationen. **Unten:** Auftragung von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  in Abhängigkeit der Feedkonzentration.

Es ist eine Abhängigkeit von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  von der Feedkonzentration festzustellen. Die Werte fallen von  $293 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw. 10,6 bei Stoffmengenanteilen von Methanol und Sauerstoff von je 0,125 % auf  $158 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw. 6,8 bei je 2 %.

Die beiden Meßreihen, in denen der Stoffmengenanteil eines Reaktanten konstant blieb und der des anderen variiert wurde (Nr. 1.2 ( $x(\text{MeOH})_0-T$ ) und Nr. 1.3 ( $x(\text{O}_2)_0-T$ )), liefern folgende Erkenntnisse (Anhang 13.3.2 und 13.3.3):

Der Umsatz an Sauerstoff steigt schnell mit größer werdendem Stöchiometrieverhältnis und steigender Temperatur bis auf konstant bleibende 100 % an. Der Umsatz an Methanol besitzt bei dem Stöchiometrieverhältnis den größten Wert, bei dem der Sauerstoffumsatz gerade noch nicht 100 % erreicht hat. Danach nimmt er infolge des geringer werdenden Sauerstoffangebotes ab. Bei niedrigen Stöchiometrieverhältnissen nimmt der Umsatz an Methanol bei einer Temperaturerhöhung zu.

Die Selektivität von Formaldehyd verhält sich invers zum Methanolumsatz. Bei hohen Umsätzen werden geringere Selektivitäten erreicht als bei niedrigen Umsätzen. Eine Temperaturerhöhung wirkt selektivitätserniedrigend. Die Selektivität von Ameisensäure fällt mit steigendem Stöchiometrieverhältnis und steigender Temperatur. Die Bildung von 1,2-Ethandiol wird durch ein geringeres Angebot an Sauerstoff im Feed und hohe Temperaturen begünstigt. Der Selektivitätsverlauf von CO besitzt ein Maximum, welches mit steigender Temperatur bei niedrigeren Stöchiometrieverhältnissen liegt. Bei fast allen Meßpunkteinstellungen ist CO das Hauptprodukt. Die Selektivität von  $\text{CO}_2$  verläuft analog zum Methanolumsatz. Bei steigender Temperatur und somit höheren Umsätzen wird  $\text{CO}_2$  vermehrt gebildet.

Die Ausbeuteverläufe von 1,2-Ethandiol, CO und  $\text{CO}_2$  stimmen tendenziell mit den zugehörigen Selektivitätsverläufen überein. Hohe Ausbeuten an Formaldehyd und Ameisensäure werden bei niedrigen Stöchiometrieverhältnissen erzielt. Die spezifische Wasserstoffentwicklung ist beim Erreichen eines Sauerstoffumsatzes von 100 % am größten. Außerdem nimmt sie mit steigender Temperatur zu.

Die Bedingungen, bei denen maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen bei diesen Meßreihen erhalten werden, sind in den Abbildungen 10-4 und 10-5 dargestellt.

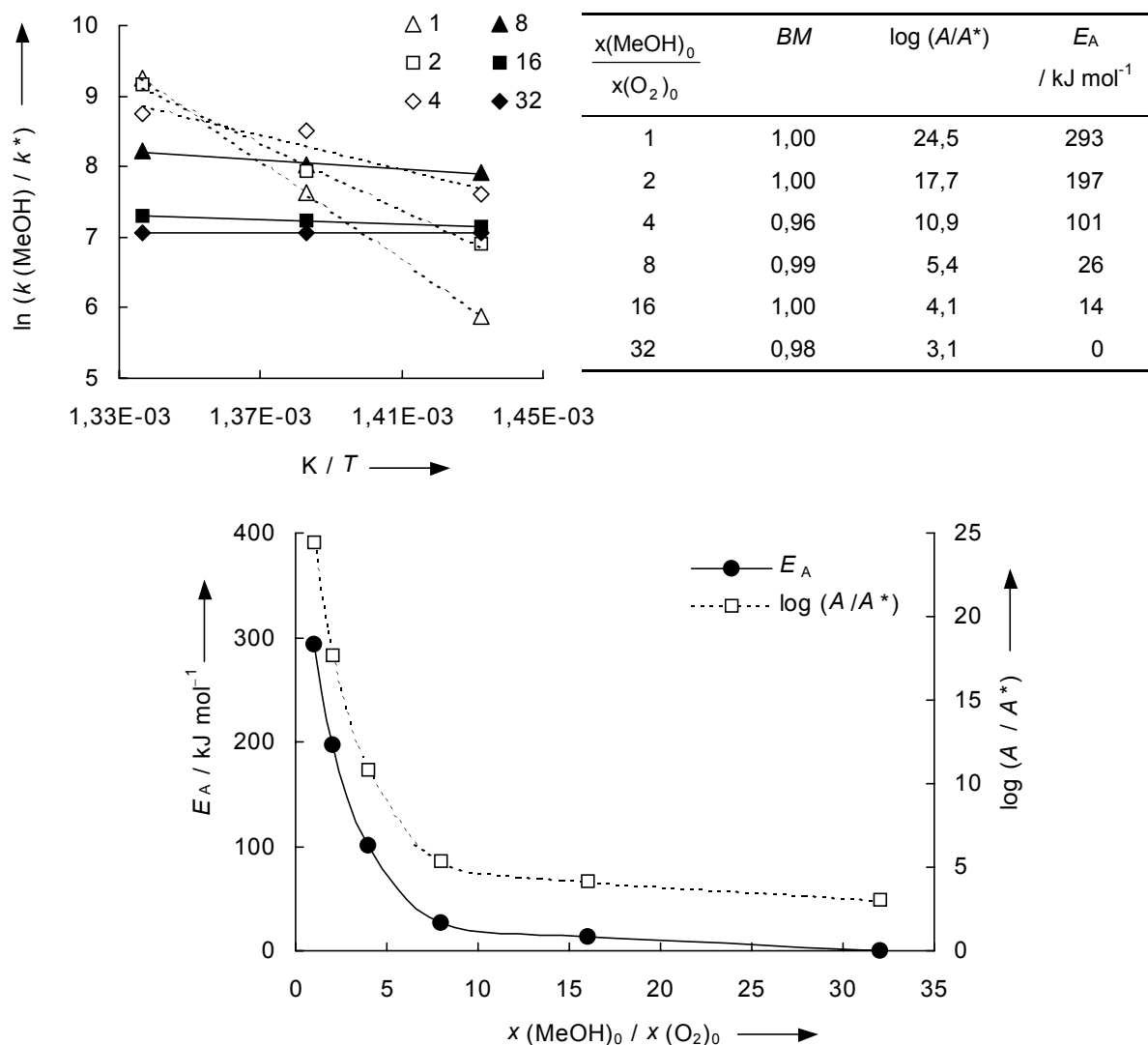
T / °C	475	U(MeOH): 50 A(HCHO): 8,3 A(AS): 3,4	U(O <sub>2</sub> ):100* S(CO): 55 S(CO <sub>2</sub> ): 13 A(CO): 26 A(CO <sub>2</sub> ): 6,4	A(ED): 2,6		S(ED): 20	
	450			U(O <sub>2</sub> ):100*			
	425	S(AS): 21	S(HCHO): 44		U(O <sub>2</sub> ):100*		
		1	2	4	8	16	32
x(MeOH) <sub>0</sub> / x(O <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>							

**Abb. 10-4:** Meßreihe 1.2 ( $x(\text{MeOH})_0$ -T): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125 \%$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$ .  
\*Sauerstoff wird ab einem Stöchiometrieverhältnis von 8 bei 425 °C, von 4 bei 450 °C und von 2 bei 475 °C vollständig umgesetzt.

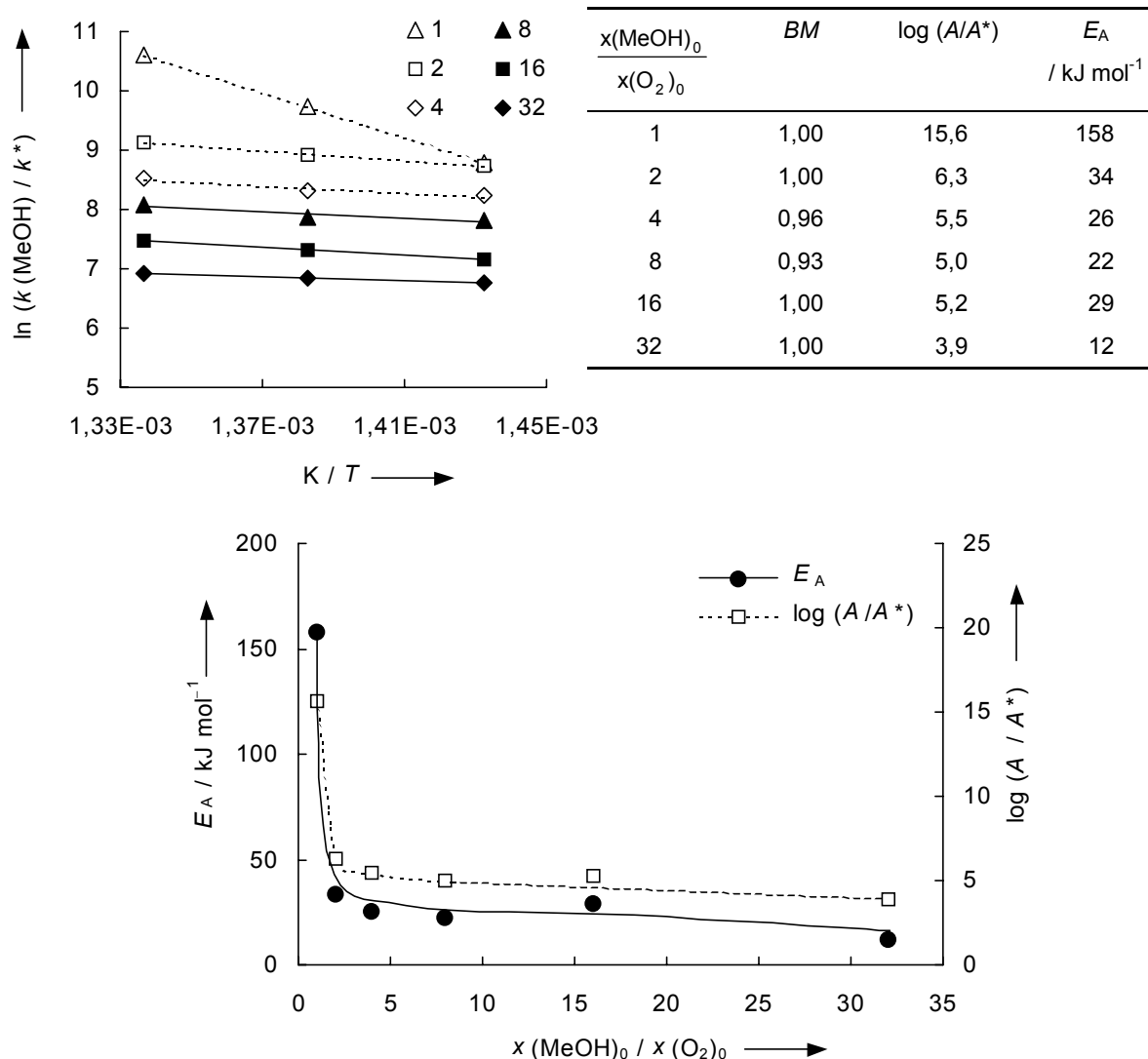
T / °C	475	U(MeOH): 76 S(CO <sub>2</sub> ): 34 A(CO <sub>2</sub> ): 26	U(O <sub>2</sub> ):100* S(CO): 60 A(CO): 29		A(ED): 2,7	S(ED): 13	
	450		U(O <sub>2</sub> ):100*				
	425	S(AS): 11 A(HCHO): 4,4 A(AS): 4,4		U(O <sub>2</sub> ):100*		S(HCHO): 32	
		1	2	4	8	16	32
x(MeOH) <sub>0</sub> / x(O <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>							

**Abb. 10-5:** Meßreihe 1.3 ( $x(\text{O}_2)_0$ -T): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $x(\text{MeOH})_0 = 2 \%$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$ .  
\*Sauerstoff wird ab einem Stöchiometrieverhältnis von 4 bei 425 °C und von 2 bei 450 °C sowie 475 °C vollständig umgesetzt.

Da die Stöchiometrieveränderungen jeweils bei drei Temperaturen durchgeführt wurden, können auch hier scheinbare Aktivierungsenergien nach Gleichung (9-50) berechnet werden (mit  $\alpha = 1$  und  $\beta = 0$ ). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 10-6 und 10-7 dargestellt.



**Abb. 10-6:** Meßreihe 1.2 ( $x(\text{MeOH})_0$ - $T$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen im Temperaturintervall 425 bis 475 °C;  $X = 1$  bis 32,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125\%$ ,  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50$  g  $\text{min}^{-1}$ . **Links oben:** Geraden unterschiedlicher Feedkonzentration in der Auftragung  $\ln(k(\text{MeOH})/k^*)$  gegen  $1/T$ . **Rechts oben:** Bestimmtheitsmaß  $BM$ ,  $\log(A/A^*)$  und  $E_A$  bei unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen. **Unten:** Auftragung von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  in Abhängigkeit des Stöchiometrieverhältnisses.



**Abb. 10-7:** Meßreihe 1.3 ( $x(\text{O}_2)_0$ - $T$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen im Temperaturintervall 425 bis 475 °C;  $X = 1$  bis 32,  $x(\text{MeOH})_0 = 2\%$ ,  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$ . **Links oben:** Geraden unterschiedlicher Feedkonzentration in der Auftragung  $\ln(k(\text{MeOH})/k^*)$  gegen  $1/T$ . **Rechts oben:** Bestimmtheitsmaß  $BM$ ,  $\log(A/A^*)$  und  $E_A$  bei unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen. **Unten:** Auftragung von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  in Abhängigkeit des Stöchiometrieverhältnisses.

Es ist eine Abhängigkeit von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  vom Stöchiometrieverhältnis zu erkennen. Mit steigendem Stöchiometrieverhältnis, d. h. mit einem fallendem Sauerstoffangebot, fallen beide zunächst rasch auf niedrige Werte ab. Im Anschluß daran ist die Abnahme von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  nur noch geringfügig.



### 10.2.2.2 Temperaturvariationen

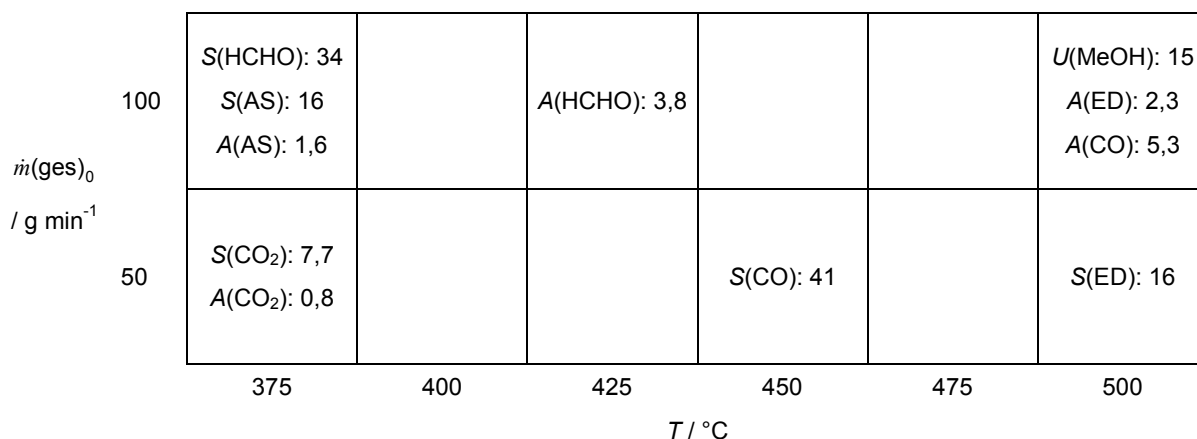
Die erhaltenen Ergebnisse der Meßreihen in denen primär die Temperatur variiert wurde (Nr. 1.4 ( $T-\dot{m}(\text{ges})_0$ ) und Nr. 1.5 ( $T-\tau$ )) sind in den Anhängen 13.3.4 und 13.3.5 tabellarisch und grafisch dargestellt. Es ergibt sich daraus folgendes:

Der Umsatz an Sauerstoff beträgt bei allen Meßpunkteinstellungen zwischen 99,4 und 100 %. Es liegt damit praktisch immer ein vollständiger Sauerstoffumsatz vor. Der Umsatz an Methanol steigt von der niedrigsten zur höchsten Temperatureinstellung und ändert sich bei steigendem Feedmassenstrom bzw. steigender Verweilzeit praktisch nicht.

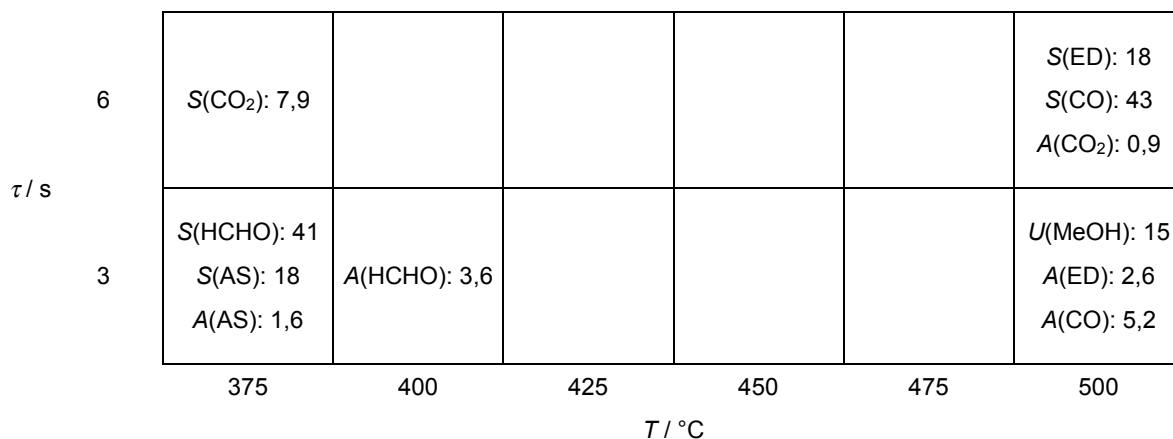
Die Selektivitäten  $S(\text{HCHO})$  und  $S(\text{AS})$  fallen mit steigender Temperatur. Bei der niedrigsten Temperatureinstellung ist Formaldehyd das Hauptprodukt. Die Selektivität von 1,2-Ethandiol ist zunächst etwa konstant und steigt ab 425 °C an. Mit steigender Temperatur steigt die Selektivität von CO bis auf einen etwa konstant bleibenden Wert. CO ist außer bei der niedrigsten Temperatureinstellung das Hauptprodukt. CO<sub>2</sub> wird aufgrund des Unterschusses an Sauerstoff nur wenig gebildet. Das Selektivitätsspektrum verschiebt sich bei Erhöhung der Verweilzeit oder einer Verringerung des Feedmassenstroms zugunsten der Totaloxida-tionsprodukte CO und CO<sub>2</sub> sowie 1,2-Ethandiol.

Die Ausbeuteverläufe aller Produkte stimmen tendenziell mit den zugehörigen Selektivitäts-verläufen überein und sind im Vergleich zwischen den beiden Meßreihen ähnlich. Die spezifische Wasserstoffentwicklung nimmt mit steigender Temperatur und Verweilzeit bzw. fallendem Feedmassenstrom zu. Der Temperatureffekt überwiegt hierbei.

Maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen werden in diesen Meßreihen bei den Bedingungen erhalten, die in den Abbildungen 10-8 und 10-9 dargestellt sind.



**Abb. 10-8:** Meßreihe 1.4 ( $T$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $p = 30$  MPa,  $x(\text{MeOH})_0 = 2$  %,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125$  %. Sauerstoff wird bei allen Meßeinstellungen vollständig umgesetzt. Umsätze und Ausbeuten unterscheiden sich nur geringfügig zwischen den Messungen bei  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50$  und  $100$  g min<sup>-1</sup>.



**Abb. 10-9:** Meßreihe 1.5 ( $T$ - $\tau$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $p = 30$  MPa,  $x(\text{MeOH})_0 = 2$  %,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125$  %. Sauerstoff wird bei allen Meßeinstellungen vollständig umgesetzt. Umsätze und Ausbeuten unterscheiden sich nur geringfügig zwischen den Messungen bei  $\tau = 3$  und  $6$  s.

### 10.2.2.3 Druckvariationen

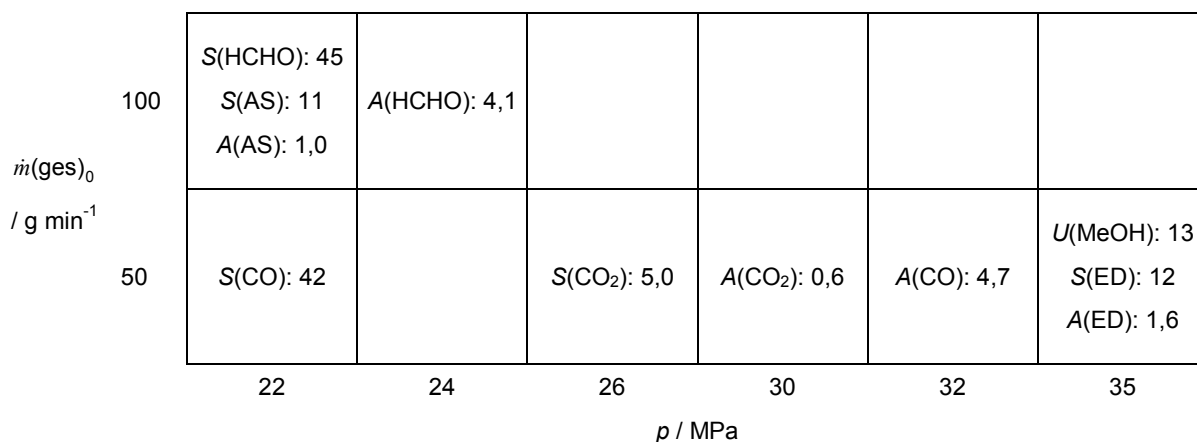
Die erhaltenen Ergebnisse der Meßreihen in denen primär der Druck variiert wurde (Nr. 1.6 ( $p-\dot{m}(\text{ges})_0$ ) und Nr. 1.7 ( $p-\tau$ )) sind in den Anhängen 13.3.6 und 13.3.7 tabellarisch und grafisch dargestellt. Folgende Erkenntnisse werden aus ihnen erhalten:

Sauerstoff wird praktisch immer vollständig umgesetzt. Bis auf eine Meßeinstellung beträgt der Umsatz zwischen 99,3 und 100 %. Der Umsatz an Methanol nimmt mit steigendem Druck innerhalb der Meßreihe, bei der der Feedmassenstrom konstant gehalten wurde, leicht zu. In der Meßreihe, bei der bei konstanter Verweilzeit gearbeitet wurde, bleibt er über das gesamte Druckintervall praktisch konstant.

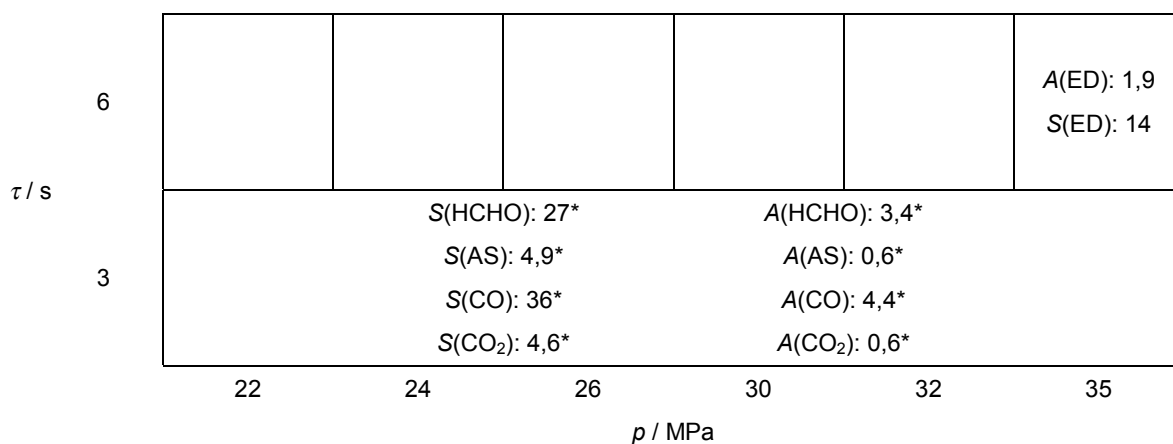
Mit Ausnahme von 1,2-Ethandiol lassen sich die Selektivitäten der einzelnen Stoffe nur in einem sehr geringen Maße durch Variation des Drucks beeinflussen. Bei 1,2-Ethandiol nimmt die Selektivität mit steigendem Druck zu. Der Einfluß der Verweilzeit überwiegt den des Drucks. Niedrige Verweilzeiten verschieben das Selektivitätsspektrum zugunsten der Partial-oxidationsprodukte Formaldehyd und Ameisensäure.

Die Ausbeuteverläufe aller Produkte stimmen tendenziell mit den zugehörigen Selektivitätsverläufen überein. Lediglich die Ausbeute an 1,2-Ethandiol läßt sich durch eine Druck- oder Verweilzeiterhöhung vergrößern. Der Druck hat auf die spezifische Wasserstoffentwicklung praktisch keinen Einfluß. Die unterschiedlich starke spezifische Wasserstoffentwicklung ist hauptsächlich auf unterschiedliche Verweilzeiten bzw. Feedmassenströme zurückzuführen.

Maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen werden in diesen Meßreihen bei den Bedingungen erhalten, die in den Abbildungen 10-10 und 10-11 dargestellt sind.



**Abb. 10-10:** Meßreihe 1.6 ( $p$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $T = 450$  °C,  $x(\text{MeOH})_0 = 2$  %,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125$  %. Sauerstoff wird bis auf eine Meßeinstellung (22 MPa, 100 g min<sup>-1</sup>) vollständig umgesetzt.

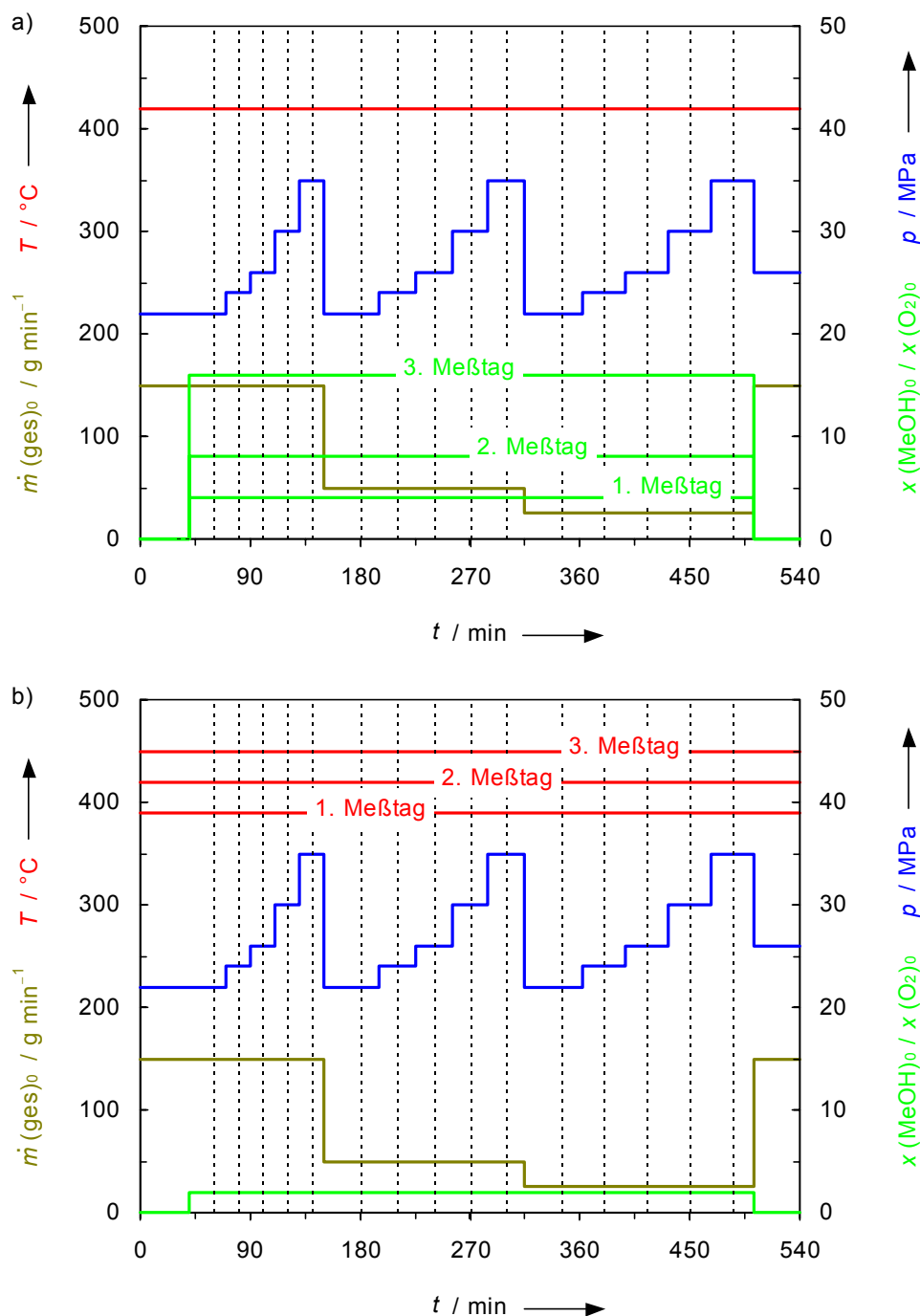


**Abb. 10-11:** Meßreihe 1.7 ( $p$ - $\tau$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $T = 450$  °C,  $x(\text{MeOH})_0 = 2$  %,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125$  %. Sauerstoff wird bei allen Meßeinstellungen vollständig umgesetzt. Der Umsatz an Methanol variiert zwischen den Meßeinstellungen nur unwesentlich und beträgt im Mittel 12 %. \*Diese Selektivitäten und Ausbeuten ändern sich über das gesamte Druckintervall praktisch nicht.

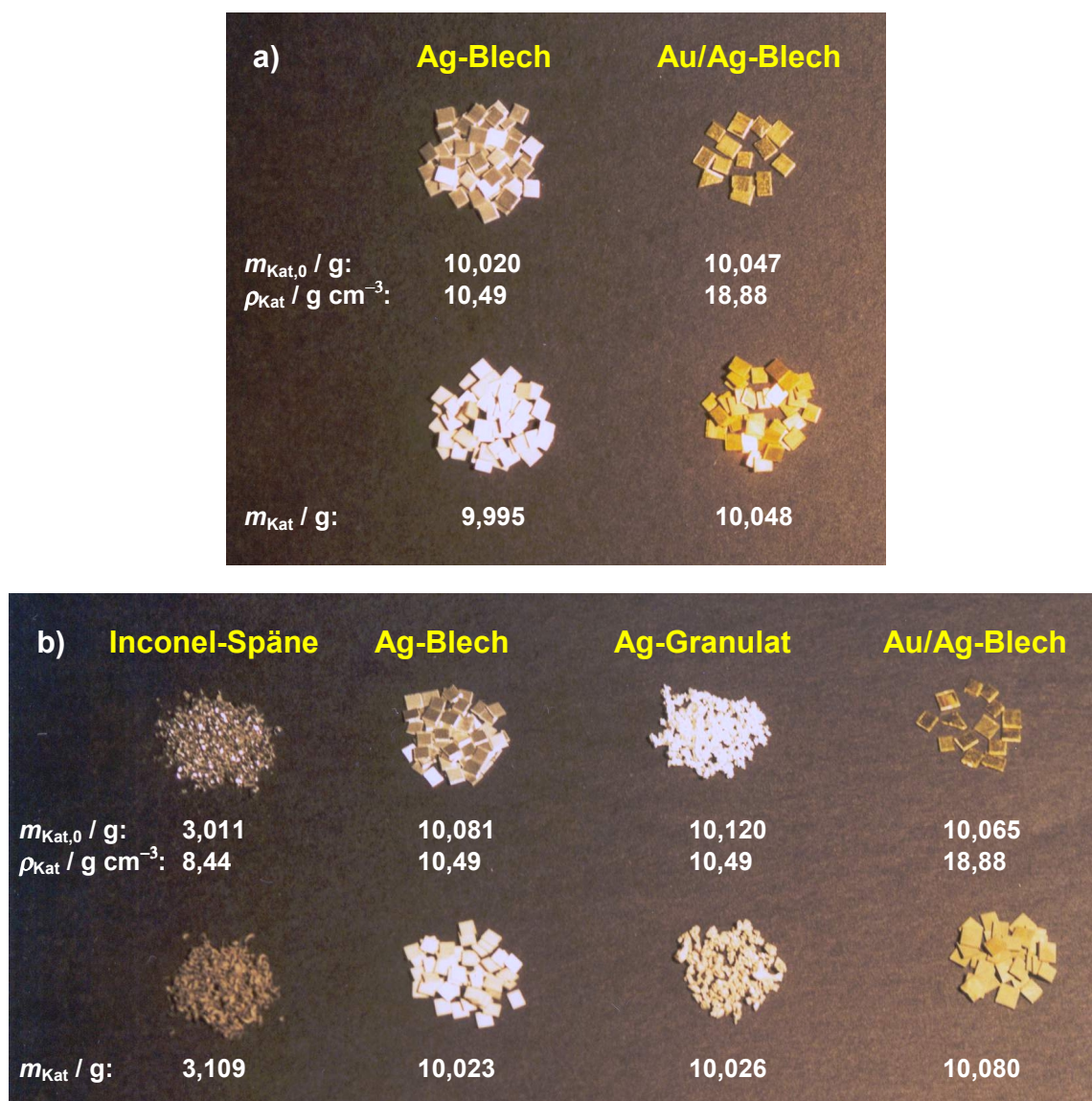
### 10.2.3 Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser mit Heterogenkatalysatoren

Die Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser unter dem Einfluß von Heterogenkatalysatoren wurde mit Versuchsprogrammen untersucht, die für die eingesetzten Katalysatoren jeweils drei Meßtage á 9 h dauerten. Dabei war entweder die Temperatur oder die Feedzusammensetzung über den gesamten Meßzeitraum konstant. In Abbildung 10-12 sind die Versuchsprogramme grafisch dargestellt. Am Anfang eines Programms wurden die Reaktionsbedingungen des ersten Meßpunkts unter Verwendung von destilliertem Wasser eingestellt. Nach 40 min wurde auf Wasserstoffperoxidlösung umgestellt. Beim höchsten Feedmassenstrom von  $150 \text{ g min}^{-1}$  fanden bei fünf Drücken (22, 24, 26, 30 und 35 MPa) Probenahmen statt. Danach erfolgten beim mittleren ( $50 \text{ g min}^{-1}$ ) und anschließend beim kleinsten Feedmassenstrom ( $25 \text{ g min}^{-1}$ ) Probenahmen bei den gleichen Druckeinstellungen. Da sich bei Variation des Drucks gleichzeitig die Dichte des fluiden Reaktionsmediums ändert, ändert sich auch, da der Feedmassenstrom konstant bleibt, die Verweilzeit im Reaktor. Es hat sich gezeigt, daß Verweilzeit und Druck gleiche Effekte auf Umsätze, Selektivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten zeigen. Bei der Interpretation der Ergebnisse werden somit Druck- und Verweilzeiteffekte immer zusammen beschrieben. Nach der letzten Meßpunkteinstellung eines Meßtages wurde die Anlage mit der in Kapitel 7.1.5 geschilderten Weise abgefahren.

Beim Versuchsprogramm mit einer konstanten Temperatur von  $T = 420 \text{ °C}$  betrug das Stöchiometrieverhältnis am ersten Meßtag 4 am zweiten 8 und am dritten 16, wobei der Stoffmengenanteil von Methanol im Feed jeweils  $x(\text{MeOH})_0 = 2 \text{ %}$  betrug (s. Abb. 10-12a). Beim Versuchsprogramm mit einem konstantem Stöchiometrieverhältnis von  $X = 2$  (bei einem Stoffmengenanteil von Methanol im Feed von  $x(\text{MeOH})_0 = 2 \text{ %}$ ) betrug die Temperatur am ersten Meßtag 390 am zweiten 420 und am dritten 450 °C (s. Abb. 10-12b). Die Messungen bei 420 °C sind in das Versuchsprogramm mit einer konstanten Temperaturführung integrierbar, d. h. Messungen mit einem Stöchiometrieverhältnis von 2 können zu der Reihe  $X = 4, 8$  und 16 ergänzt werden. Die eingesetzten Katalysatoren sind in Abbildung 10-13 aufgeführt. Die beiden Versuchsprogramme wurden für Vergleichszwecke auch ohne Heterogenkatalysatoren vollzogen.



**Abb. 10-12:** Versuchsprogramme bei der heterogen katalysierten Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser. a) Programm mit konstanter Temperatur. b) Programm mit konstantem Stöchiometrieverhältnis. Die vertikal verlaufenden unterbrochenen Linien deuten den Beginn der jeweiligen Probenahme an. Weitere Erläuterungen s. Text.



**Abb. 10-13:** Abbildungen der eingesetzten Katalysatoren bei der heterogen katalysierten Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser jeweils vor (oben) und nach (unten) dem Versuchsprogramm  
a) Katalysatoren, die beim Programm mit konstanter Temperatur eingesetzt wurden. b) Katalysatoren, die beim Programm mit konstantem Stöchiometrieverhältnis eingesetzt wurden.

Bei Verwendung der Inconel-Späne mußte am 3. Meßtag nach 7 Meßeinstellungen die Anlage abgestellt werden, da ausgetragene Späne den Filter vor dem Druckregelventil zusetzten. Als Produkte konnten quantitativ nur Formaldehyd, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bestimmt werden. Die HPLC-Analytik zur quantitativen Bestimmung von Ameisensäure und 1,2-Ethandiol stand hier, im Gegensatz zu den Meßreihen ohne Heterogenkatalysator, nicht zur Verfügung. Nur bei drastischen Bedingungen (hohe Temperaturen, hohe Drücke und lange Verweilzeiten) traten zusätzlich Spuren von Methan im Abgasstrom auf.

### 10.2.3.1 Versuchsprogramm mit konstanter Temperatur

Die Ergebnisse der Versuchsprogramme, bei denen die Temperatur bei allen Meßeinstellungen 420 °C betrug, sind im Anhang 13.3.8 tabellarisch und grafisch dargestellt. Dabei sind in den Diagrammen jeweils die Auftragungen gegen die Druckeinstellung angegeben. Die erhaltenen Umsätze, Selektivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten können hinsichtlich Druck/Verweilzeit-Variation, Feedmassenstromvariation, Änderung des Stöchiometrieverhältnisses und der eingesetzten Katalysatoren verglichen werden. Dabei können die Messungen bei 420 °C des Versuchsprogramms bei konstantem Stöchiometrieverhältnis mitverwendet werden (vgl. dazu Abb. 10-12a mit 10-12b und s. Anhang 13.3.9).

Der Umsatz an Sauerstoff nimmt bei steigendem Druck/steigender Verweilzeit zunächst mäßig mit weiterer Erhöhung dann sehr rasch zu, bis schließlich 100 oder nahezu 100 % erreicht werden. Ein geringerer Feedmassenstrom und ein höheres Stöchiometrieverhältnis ergeben erwartungsgemäß höhere Sauerstoffumsätze. Die Umsatzverläufe sind bei den eingesetzten Katalysatoren und ohne Katalysator ähnlich. Ohne Katalysator findet tendenziell bei milderer Bedingungen ein vollständiger Umsatz statt.

Der Verlauf des Umsatzes von Methanol sowie die Einflüsse die die Parameter auf den Verlauf besitzen, sind analog zum Sauerstoffumsatz. Der maximal mögliche Methanolumsatz ist durch den Stoffmengenanteil von Sauerstoff im Feed begrenzt. Bei einer Annahme, daß ausschließlich Reaktionen ablaufen, bei denen nur ein Sauerstoffatom benötigt wird (Partialoxidaionsprodukte), wären bei den verwendeten Stöchiometrieverhältnissen von 2, 4, 8 und 16 die maximalen Methanolumsätze von 100, 50, 25 bzw. 12,5 % möglich. Tatsächlich werden maximal 50, 32, 20 und 14 % erzielt (die erzielten Maximalwerte unterscheiden sich zwischen den eingesetzten Katalysatoren und der Reaktion ohne Katalysator nur unwesentlich). Bei fallendem Stöchiometrieverhältnis finden somit in steigendem Maße Reaktionen zu Produkten statt, in denen mehr als ein Sauerstoffatom benötigt wird (z. B. zum Totaloxidaionsprodukt  $\text{CO}_2$ ). Bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators werden tendenziell bei drastischeren Bedingungen maximale Umsätze erreicht.

Die Selektivität von Formaldehyd fällt bei steigendem Druck/steigender Verweilzeit rasch. Ein geringerer Feedmassenstrom und ein niedrigeres Stöchiometrieverhältnis führt ebenfalls zu einer Selektivitätsverminderung. Eine Aussage über einen Katalysatoreinfluß ist bei den



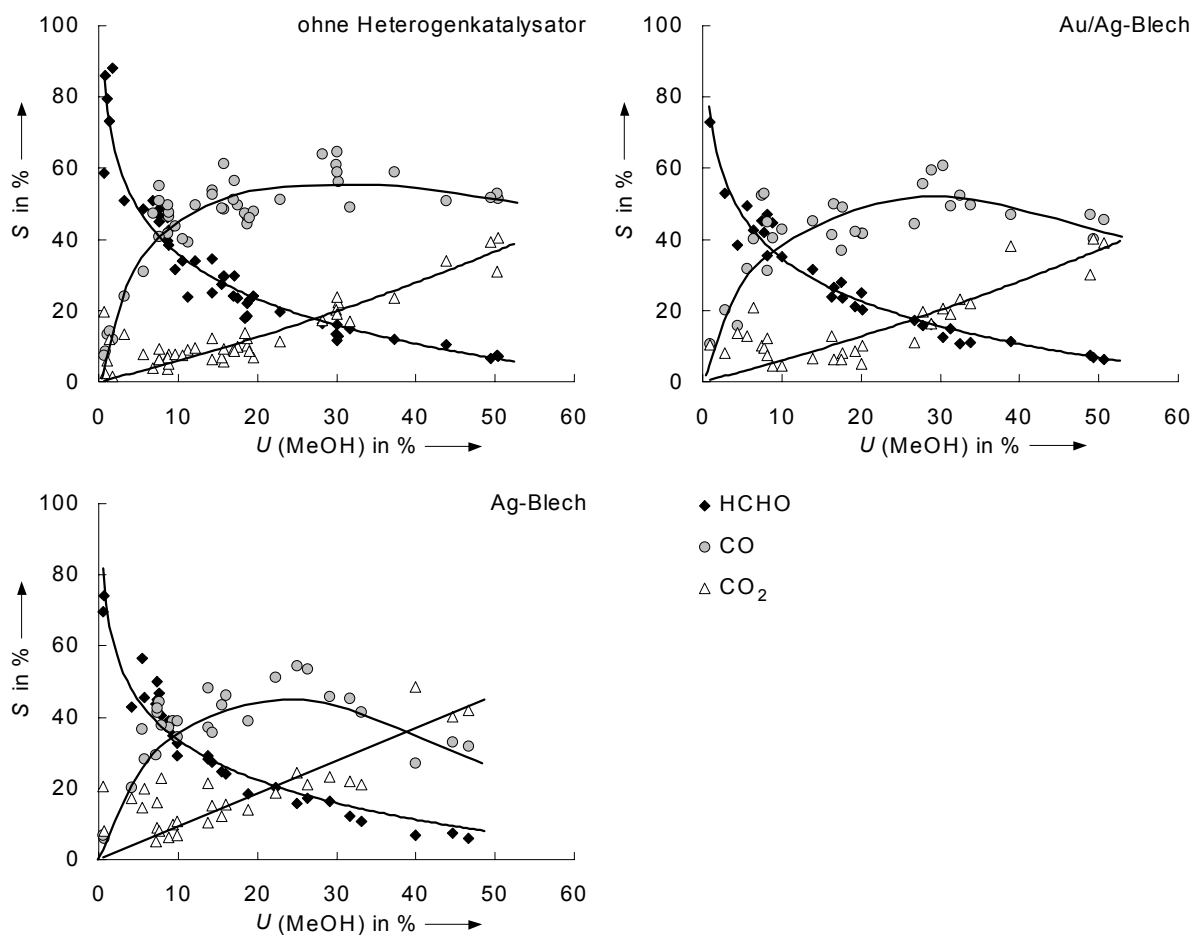
Stöchiometrieverhältnissen 8 und 16 schwierig. Bei einem Verhältnis von 4 und deutlicher von 2 führt der Ag-Blech-Katalysator zu einem deutlichen Rückgang der Formaldehydselektivitäten. Bei Verwendung des Au/Ag-Blech-Katalysators und ohne Heterogenkatalysator werden maximale Selektivitäten von ca. 80 % erreicht (bei  $X = 16$ ,  $p = 24\text{...}26$  MPa und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$ ).

Die Selektivität von CO steigt mit zunehmendem Druck/zunehmender Verweilzeit bis zum Erreichen eines Maximums (zwischen 26 und 30 MPa) und fällt bei weiterer Erhöhung wieder ab. Ein fallender Feedmassenstrom führt ebenfalls zu einer Selektivitätserhöhung. Eine Änderung des Stöchiometrieverhältnisses von 16 auf 4 führt zu einem leichten Selektivitätsanstieg; eine weitere Änderung von 4 auf 2 bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators zu einer deutlichen Verminderung, wohingegen bei den anderen untersuchten Systemen nahezu kein Einfluß festzustellen ist. Die CO-Selektivität nimmt zu in der Reihe: Ag-Blech < Au/Ag-Blech < ohne Heterogenkatalysator. Der höchste Selektivitätswert beträgt 64 % (bei  $X = 2$ ,  $p = 26$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25 \text{ g min}^{-1}$  und ohne Heterogenkatalysator).

Die Selektivität von CO<sub>2</sub> steigt tendenziell mit zunehmendem Druck/zunehmender Verweilzeit. Bei Verwendung des Au/Ag-Blech-Katalysators und ohne Heterogenkatalysator werden allerdings häufig bei Druckeinstellungen von 22 MPa geringfügig höhere Werte als bei 24 MPa gefunden. Während ein fallender Feedmassenstrom nur zu einer geringen Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Selektivität führt, findet bei einer Erniedrigung des Stöchiometrieverhältnisses eine deutliche Selektivitätssteigerung statt (größeres Angebot an Sauerstoff im Feedstrom). Zwischen den Selektivitätswerten bei Verwendung des Au/Ag-Blech-Katalysators und ohne Heterogenkatalysator besteht praktisch kein Unterschied. Im Falle des Ag-Blech-Katalysators entsteht hingegen vermehrt CO<sub>2</sub>, bis zu einer Selektivität von 69 % (bei  $X = 2$ ,  $p = 26$  MPa und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25 \text{ g min}^{-1}$ ).

Bei Verwendung von Au/Ag-Blech als Katalysator und bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator werden somit die Produkte HCHO und CO bevorzugt gebildet. Das Ag-Blech begünstigt, vor allem bei einem Stöchiometrieverhältnis von 2, die CO<sub>2</sub>-Bildung.

Die für die untersuchten Systeme erstellten Selektivität-Umsatz-Diagramme sind in Abbildung 10-14 zu sehen. Es wurden hierbei nur Daten von Meßpunkten verwendet, bei denen die aufsummierten Selektivitäten  $S(\text{HCHO})$ ,  $S(\text{CO})$  und  $S(\text{CO}_2)$  zwischen 70 und 110 % (100 % + 10 % Fehlergrenze) liegen.



**Abb. 10-14:** Selektivität-Umsatz-Diagramme der untersuchten Systeme im Parameterraum:  $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $X = 2 \dots 16$ ;  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25 \dots 150\text{ g min}^{-1}$  und  $p = 22 \dots 35\text{ MPa}$ .

Hohe Selektivitäten an Formaldehyd ( $> 50\%$ ) werden nur bei sehr geringen Umsätzen ( $< 5\%$ ) erzielt. Die Selektivität von CO erreicht im Umsatzbereich von 20 bis 30 % maximale Werte und nimmt dann wieder leicht ab. Die Selektivität von  $\text{CO}_2$  nimmt nahezu linear mit steigendem Umsatz zu. Vor allem bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators wird bei Umsätzen  $> 30\%$  die vermehrte Bildung von  $\text{CO}_2$  deutlich. Eine hohe Selektivität bei gleichzeitig hohem Umsatz wird für das Partialoxidaionsprodukt Formaldehyd nicht erhalten.

Die ermittelten Raum-Zeit-Ausbeuten werden stark von den Umsätzen und vom Angebot an Sauerstoff beeinflusst. Steigender Druck/steigende Verweilzeit führt wie erwähnt zu höheren Umsätzen und erhöht somit auch die Raum-Zeit-Ausbeuten. Die Raum-Zeit-Ausbeute von Formaldehyd ist bei dem Druck/der Verweilzeit maximal, bei dem/der der Sauerstoffumsatz gerade 100 % erreicht oder kurz davor ist 100 % zu erreichen. Danach nimmt sie wieder ab. Die Raum-Zeit-Ausbeuten  $RZA(\text{CO})$ ,  $RZA(\text{CO}_2)$  und  $RZA(\text{H}_2)$  lassen sich noch stärker durch eine Druck-/Verweilzeiterhöhung vergrößern und erreichen im Falle von  $RZA(\text{CO})$  zwischen den beiden höchsten Druckeinstellungen (30 und 35 MPa) gerade ein Maximum, wohingegen die Raum-Zeit-Ausbeuten  $RZA(\text{CO}_2)$  und  $RZA(\text{H}_2)$  stetig ansteigen. Da beim höchsten Feedmassenstrom von  $150 \text{ g min}^{-1}$  auch sehr hohe Umsätze erzielt werden, sind hier erwartungsgemäß die Raum-Zeit-Ausbeuten am größten. Im untersuchten Parameterraum wirkt sich eine Erniedrigung des Stöchiometrieverhältnisses (was einem höheren Stoffmengenanteil an Sauerstoff im Feedstrom entspricht) auf die Raum-Zeit-Ausbeuten von Formaldehyd nur gering aus (bei  $X = 4$  werden im Allgemeinen die höchste Werte erzielt). Bei  $RZA(\text{CO})$ ,  $RZA(\text{H}_2)$  und vor allem bei  $RZA(\text{CO}_2)$  finden hierbei jedoch deutliche Steigerungen statt. Der Einfluß, den die Katalysatoren auf die einzelnen Raum-Zeit-Ausbeuten ausüben, ist sehr gering. Lediglich bei einem Stöchiometrieverhältnis von 2 findet bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators eine erkennbare Erniedrigung der Raum-Zeit-Ausbeuten sämtlicher Substanzen statt. Die maximal erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten sind in folgender Tabelle 10-3 aufgeführt.

**Tabelle 10-3: Maximale erzielte Raum-Zeit-Ausbeuten in  $\text{mol h}^{-1} \text{ L}^{-1}$  beim Versuchsprogramm mit einer konstanten Temperatur von  $T = 420^\circ \text{C}$ .**

Produkt	ohne Het.-Kat.	Au/Ag-Blech	Ag-Blech
HCHO	31 <sup>1)</sup>	<b>32</b> <sup>2)</sup>	31 <sup>3)</sup>
CO	<b>136</b> <sup>4)</sup>	115 <sup>4)</sup>	87 <sup>3)</sup>
CO <sub>2</sub>	91 <sup>4)</sup>	<b>93</b> <sup>4)</sup>	63 <sup>4)</sup>
H <sub>2</sub>	58 <sup>3)</sup>	<b>62</b> <sup>3)</sup>	46 <sup>3)</sup>

1) bei:  $X = 4$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$  und  $p = 30 \text{ MPa}$ ,

2) bei:  $X = 8$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$  und  $p = 30 \text{ MPa}$ ,

3) bei:  $X = 4$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$  und  $p = 35 \text{ MPa}$ ,

4) bei:  $X = 2$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$  und  $p = 35 \text{ MPa}$ .

Da bei diesem Versuchsprogramm pro Feedmassenstromeinstellung jeweils bei fünf Drücken der Stoffmengenanteil von Sauerstoff im Feed variiert wurde, kann nach Gleichung (9-47) die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff ermittelt werden. Aus dem Versuchsprogramm mit konstanter Stöchiometrie (s. Kap. 10.2.3.2) können hierzu die Ergebnisse der Messungen bei 420 °C mitverwendet werden. Für jede Massenstrom-Druck-Einstellung ergeben sich somit vier Punkte im  $\ln r(\text{O}_2)$  gegen  $\ln x(\text{O}_2)$ -Diagramm. Die Bedingung, daß der Stoffmengenanteil von Methanol nach der Reaktion konstant ist, ist lediglich bei hohen Druckeinstellungen nicht gut erfüllt. Die erhaltenen partiellen Reaktionsordnungen von Sauerstoff sind in Tabelle 10-4 aufgeführt.

**Tabelle 10-4: Partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff  $\beta$  ermittelt bei 420 °C und unterschiedlichen Feedmassenströmen und Drücken.**

$\dot{m}(\text{ges})_0$ / g min <sup>-1</sup>	$p$ / MPa	$\beta$ ohne Het.-Kat.	$\beta$ Au/Ag-Blech	$\beta$ Ag-Blech
25	22	-0,04	0,03	0,09
	24	-0,03	0,02	0,07
	26	0,16	0,19	0,20
	30	0,28	0,28	0,40
	35	0,32	0,12	0,34
50	22	-0,54	-0,08	0,23
	24	-0,02	-0,13	0,13
	26	0,02	-0,03	0,07
	30	0,20	0,23	0,19
	35	0,53	0,26	0,52
150	22	-1,02	0,00	0,42
	24	0,08	-0,09	0,23
	26	-0,43	-0,22	0,37
	30	-0,05	-0,12	-0,07
	35	0,45	0,27	0,12
Mittelwert		-0,01	0,05	0,22
Standardabweichung		±0,40	±0,16	±0,16
Bei Berechnungen verwendeter Wert		0	0	0,2

Die Mittelwertbildung liefert für  $\beta$  für die Reaktion **ohne Heterogenkatalysator** einen Wert von **-0,01 ± 0,40**, für den **Au/Ag-Blech-Katalysator** **0,05 ± 0,16** und für den **Ag-Blech-**

**Katalysator  $0,22 \pm 0,16$ .** Für Berechnungen der scheinbaren Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina wird bei Messungen mit reinen Silberkatalysatoren eine partielle Reaktionsordnung für Sauerstoff von 0,2 verwendet; in allen anderen Fällen null.

Für jede Stöchiometrieverhältnis-Druck-Einstellung kann nach Gleichung (9-48) der Nachweis für das Vorliegen einer partiellen Reaktionsordnung für Methanol von eins erbracht werden. In der Auftragung  $U(\text{MeOH})/(100 - U(\text{MeOH}))$  gegen die Raumzeit werden fast ausschließlich Geraden mit guten bis sehr guten Bestimmtheitsmaßen erhalten, die nahezu alle einen Achsenabschnitt  $b \approx 0$  aufweisen. Die Bedingung für das Vorliegen einer partiellen Reaktionsordnung für Methanol von eins ist somit erfüllt. Die in Tabelle 10-5 mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Daten können wegen Erreichen einer Umsatzsättigung oder aufgrund schlechter Bestimmtheitsmaße nicht verwendet werden.

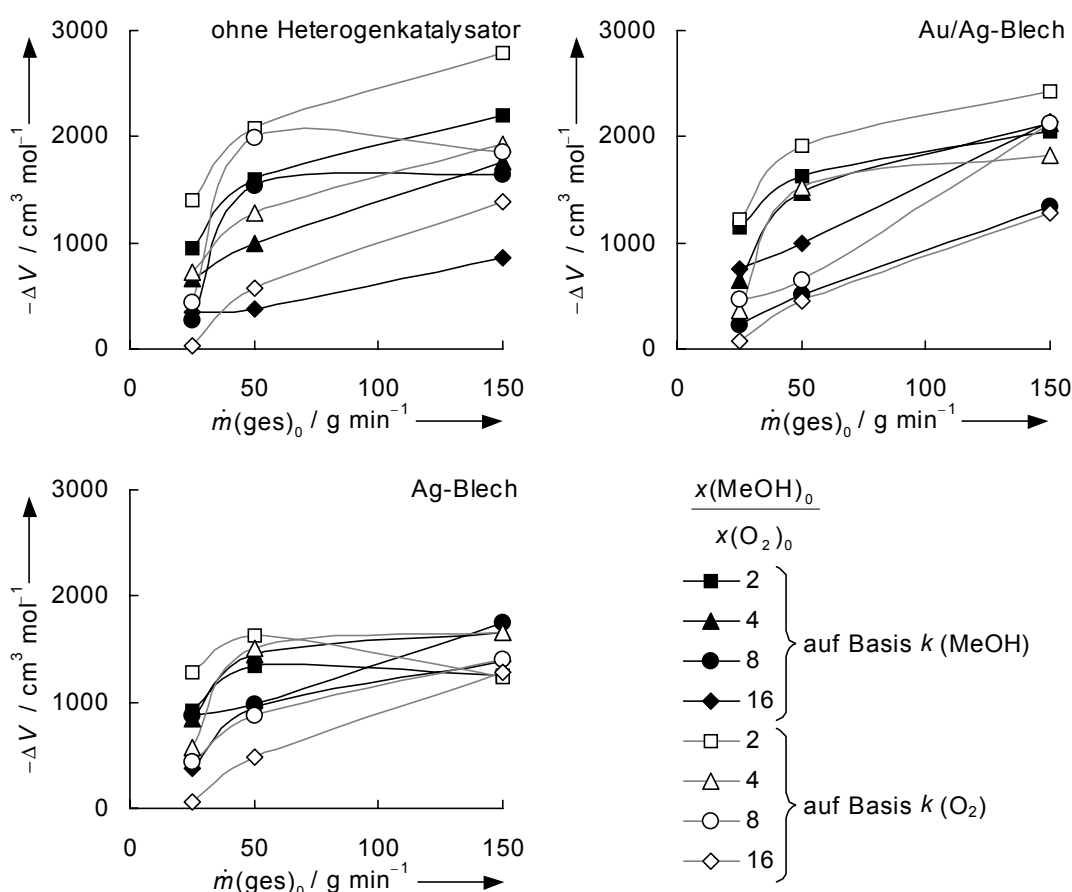
**Tabelle 10-5: Nachweis einer partiellen Reaktionsordnung von Methanol von 1 ermittelt bei 420 °C und unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen und Drücken.**

$X$	$p$ / MPa	$b$	$BM$	$b$	$BM$	$b$	$BM$
		ohne Het.-Kat.		Au/Ag-Blech		Ag-Blech	
4	22	0,01	0,98	-0,03	1,00	-0,02	0,91
	24	-0,03	0,99	-0,06	0,93	-0,06	0,98
	26	0,01	0,90	-0,05	1,00	-0,04	0,98
	30	0,20	0,89	0,11	0,85	0,09	0,75
	35	0,46*	0,84*	0,47*	0,36*	0,40*	0,97*
8	22	-0,01	0,94	-0,04	0,99	-0,00	1,00
	24	-0,03	1,00	0,08	0,81	-0,04	0,99
	26	0,03	0,85	0,08	0,59	-0,03	1,00
	30	0,19*	0,14*	0,24*	0,59*	0,05	0,90
	35	0,23	0,87	0,27*	0,38*	0,15	0,94
16	22	0,01	0,60	0,14	0,89	-0,03	0,97
	24	0,00	0,94	0,00	0,84	-0,02	0,97
	26	0,02	0,78	0,02	0,60	0,00	0,93
	30	0,09	0,97	0,07	0,85	0,07	0,99
	35	0,05	0,71	0,04	0,90	0,04	1,00
Mittelwert		0,04	0,88	0,03	0,85	0,01	0,95
Standardabweichung		$\pm 0,08$		$\pm 0,07$		$\pm 0,06$	

\* Diese Daten gehen nicht in die Mittelwertbildung und Berechnung der Standardabweichung ein.

BM: Bestimmtheitsmaß

Die Bestimmung von Aktivierungsvolumina nach Gleichung (9-51) im Druckintervall von 22 bis 35 MPa wurde jeweils bei den drei Feedmassenströmen für jedes Stöchiometrieverhältnis bestimmt. Auch hier sind die Ergebnisse der Messungen aus dem Versuchsprogramm mit konstanter Stöchiometrie bei 420 °C (s. Kap. 10.2.3.2) integriert. In Abbildung 10-15 sind die erhaltenen Aktivierungsvolumina in Abhängigkeit des Feedmassenstroms bei den verschiedenen Stöchiometrieverhältnissen dargestellt. Aufgetragen sind Daten, die auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Methanol (ausgefüllte Symbole) und auf der von Sauerstoff (offene Symbole) ermittelt wurden (die Werte sind tabellarisch im Anhang 13.3.10 zu finden).



**Abb. 10-15:** Ermittelte Aktivierungsvolumina für die untersuchten Systeme im Druckintervall 22 bis 35 MPa und 420 °C in Abhängigkeit des Feedmassenstroms bei unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen.

Die ermittelten Aktivierungsvolumina sind negativ. Dies bedeutet, die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch eine Druckerhöhung gesteigert werden. Sie nehmen betragsmäßig mit steigendem Feedmassenstrom zu. Wird das Sauerstoffangebot vermindert, so werden niedrigere Betragswerte erzielt. Im übrigen ergeben sich die in überkritischem Wasser gewohnt hohen

Betragswerte für  $\Delta V^\ddagger$ . Dabei sind die, die auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Sauerstoff berechnet wurden, in den meisten Fällen größer. Im Falle des Ag-Blech-Katalysators werden bei gleichen Bedingungen vergleichsweise geringere Betragswerte erhalten.

Nur bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators waren  $\text{Ag}^+$ -Ionen in den flüssigen Reaktorausträgen quantitativ bestimmbar. Andere Metallionen konnten nicht detektiert werden. Meßwerte und berechnete spezifische Abtragsraten  $\chi_{\text{Ag}}$  sind im Anhang 13.3.8 aufgeführt. Die Ergebnisse zur Änderungen der Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Katalysatoren werden bei Lappas interpretiert.<sup>[9]</sup> Die Auftragung von  $\chi_{\text{Ag}}$  (Gl. (9-52)) gegen den Druck bei unterschiedlichen Feedmassenströmen und Stöchiometrieverhältnissen beinhaltet Abbildung 10-16. Hierbei sind die Ergebnisse bei 420 °C des Versuchsprogramms mit konstanter Stöchiometrie integriert.

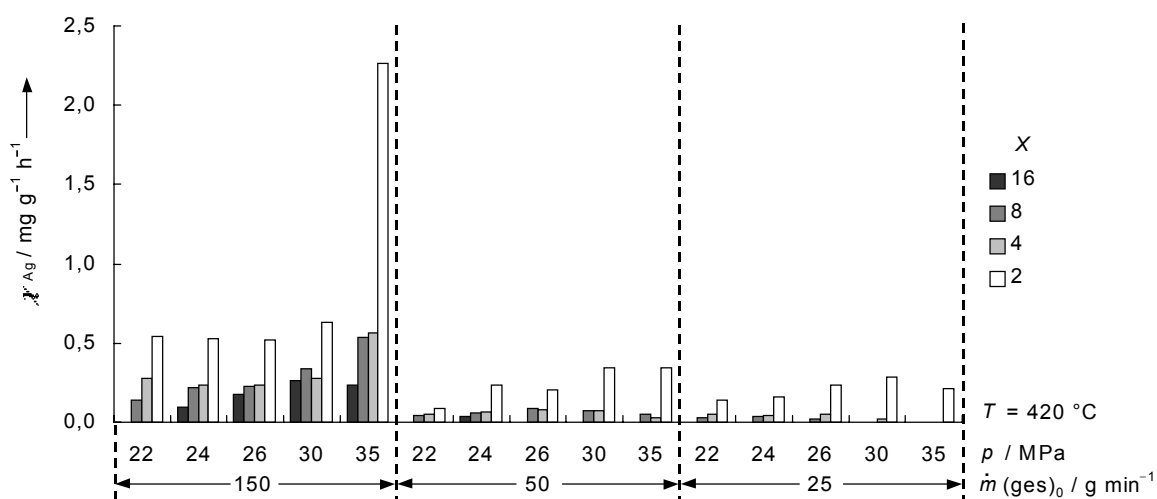


Abb. 10-16: Spezifische Abtragsrate von Silber  $\chi_{\text{Ag}}$  beim Ag-Blech-Katalysator in Abhängigkeit des Drucks bei 420 °C, unterschiedlichen Feedmassenströmen und Stöchiometrieverhältnissen.

Die spezifischen Abtragsraten sind bei allen Meßeinstellungen gering. Bei einer Druck-/Verweilzeiterhöhung steigt  $\chi_{\text{Ag}}$  tendenziell an. Einen größeren Einfluß besitzt der Feedmassenstrom und der Stoffmengenanteil von Sauerstoff im Feed. Infolge einer stärkeren Beanspruchung des Ag-Blech-Katalysators bei einer Feedmassenstromerhöhung (dies entspricht einer höheren Strömungsgeschwindigkeit) steigt  $\chi_{\text{Ag}}$ . Auch ein größerer Stoffmengenanteil von Sauerstoff im Feed (Erniedrigung des Stöchiometrieverhältnisses  $X$ ) wirkt abtragsbeschleunigend. Der Gesamtmassenverlust des Ag-Blech-Katalysators beträgt nach 27 h Expo-

sitionszeit lediglich 25 mg (entspricht 0,25 %). Beim Au/Ag-Blech-Katalysator ist keine Massenänderung festzustellen (s. Abb. 10-13).

### 10.2.3.2 Versuchsprogramm mit konstantem Stöchiometrieverhältnis

Die Ergebnisse der Versuchsprogramme, bei denen das Stöchiometrieverhältnis  $X$  bei allen Meßeinstellungen 2 betrug, sind im Anhang 13.3.9 tabellarisch und grafisch dargestellt. Die erhaltenen Umsätze, Selektivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten können hierbei hinsichtlich Druck/Verweilzeit-Variation, Feedmassenstromvariation, Änderung der Temperatur und der eingesetzten Katalysatoren verglichen werden.

Der Umsatz an Sauerstoff steigt bei einer Druck-/Verweilzeiterhöhung deutlich; meistens bis auf 100 %. Ein niedriger Feedmassenstrom und eine höhere Temperatur ergeben erwartungsgemäß höhere Sauerstoffumsätze. Die Umsatzverläufe sind zwischen dem Au/Ag-Blech-Katalysator und der Reaktion ohne Katalysator sehr ähnlich. Im letzteren Fall sind die Werte häufig nur minimal größer. Bei den anderen drei verwendeten Katalysatoren ist der Sauerstoffumsatz geringer, bei milderer Bedingungen bis zu 80 %. Hier wird ein vollständiger Sauerstoffumsatz erst bei drastischeren Bedingungen erreicht.

Der Verlauf des Umsatzes von Methanol sowie die Einflüsse, die die Parameter auf den Verlauf ausüben, sind analog zum Sauerstoffumsatz. Bis zum Beginn des raschen Umsatzanstieges besitzen die Umsätze  $U(\text{MeOH})$  und  $U(\text{O}_2)$  die nahezu gleichen Werte. Bei allen Meßpunkten betrug das Stöchiometrieverhältnis 2, so daß sich Methanol vollständig hätte umsetzen können, sofern ausschließlich Reaktionen ablaufen, bei denen nur ein Sauerstoffatom benötigt wird. Tatsächlich werden jedoch maximal 57 % erzielt (bei  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $p = 35\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25\text{ g min}^{-1}$  und ohne Heterogenkatalysator). Die Umsätze steigen in der Reihe: Inconel-Späne < Ag-Granulat  $\approx$  Ag-Blech < Au/Ag-Blech < ohne Heterogenkatalysator.

Mit steigendem Druck/steigender Verweilzeit fällt im allgemeinen die Selektivität von Formaldehyd deutlich. Ein geringerer Feedmassenstrom führt ebenfalls zu einer Verminderung. Bei einem Feedmassenstrom von 150 und 50  $\text{g min}^{-1}$  bei  $420^\circ\text{C}$  und 150  $\text{g min}^{-1}$  bei  $450^\circ\text{C}$  werden interessanterweise die höchsten Formaldehydselektivitäten erzielt; bei Verwendung



des Au/Ag-Blech-Katalysators bzw. ohne Heterogenkatalysator bis ca. 70 %. Die anderen Katalysatoren erbringen hingegen deutlich geringere Formaldehydselektivitäten; meistens unter 20 %.

Die Selektivität von CO steigt mit zunehmendem Druck/zunehmender Verweilzeit bis zum Erreichen eines Maximums. Dieses Maximum verschiebt sich bei höherer Temperatur und geringerem Feedmassenstrom zu niedrigeren Druckeinstellungen. Außerdem wird bei diesen Parametervariationen ebenfalls die Selektivität zu CO gefördert. Auch hier können die Katalysatoren in zwei Gruppen unterteilt werden: Die Verwendung des Au/Ag-Blech-Katalysators und die Reaktion ohne Heterogenkatalysator führt zu hohen CO-Selektivitäten bis zu 70 % (bei  $T = 420 \dots 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 22 \text{ MPa}$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25 \dots 50 \text{ g min}^{-1}$ ). Bei den gleichen Parametereinstellungen erbringen die Inconel-Späne, das Ag-Blech und Ag-Granulat nur CO-Selektivitäten bis 40 %.

Für den Verlauf der Selektivität von  $\text{CO}_2$  gilt ebenfalls die Aufteilung der Katalysatoren in die aufgeführten zwei Gruppen. Hier ergeben allerdings der Au/Ag-Blech-Katalysator und die Reaktion ohne Heterogenkatalysator geringere  $\text{CO}_2$ -Selektivitäten als die Inconel-Späne, das Ag-Blech und Ag-Granulat. Bei der letzteren Gruppe werden mit zunehmendem Druck/zunehmender Verweilzeit Maxima erreicht, welche zum Teil bei bis zu 70 % liegen. Bei weiterer Druck/Verweilzeiterhöhung fällt die  $\text{CO}_2$ -Selektivität wieder ab. Variationen des Feedmassenstroms oder der Temperatur führen hier zu keiner erkennbaren Änderung der Selektivität von  $\text{CO}_2$ .

Auch bei diesem Versuchsprogramm werden bei Verwendung von Au/Ag-Blech als Katalysator und bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator die Produkte HCHO und CO bevorzugt gebildet. Die Inconel-Späne, das Ag-Blech und Ag-Granulat begünstigen hingegen die Bildung von  $\text{CO}_2$ .

Die für die untersuchten Systeme erstellten Selektivität-Umsatz-Diagramme sind in Abbildung 10-17 dargestellt. Es wurden hierbei nur Daten von Meßpunkten verwendet, bei denen die aufsummierten Selektivitäten  $S(\text{HCHO})$ ,  $S(\text{CO})$  und  $S(\text{CO}_2)$  positiv sind und unter 110 % (100 % + 10 % Fehlergrenze) liegen.

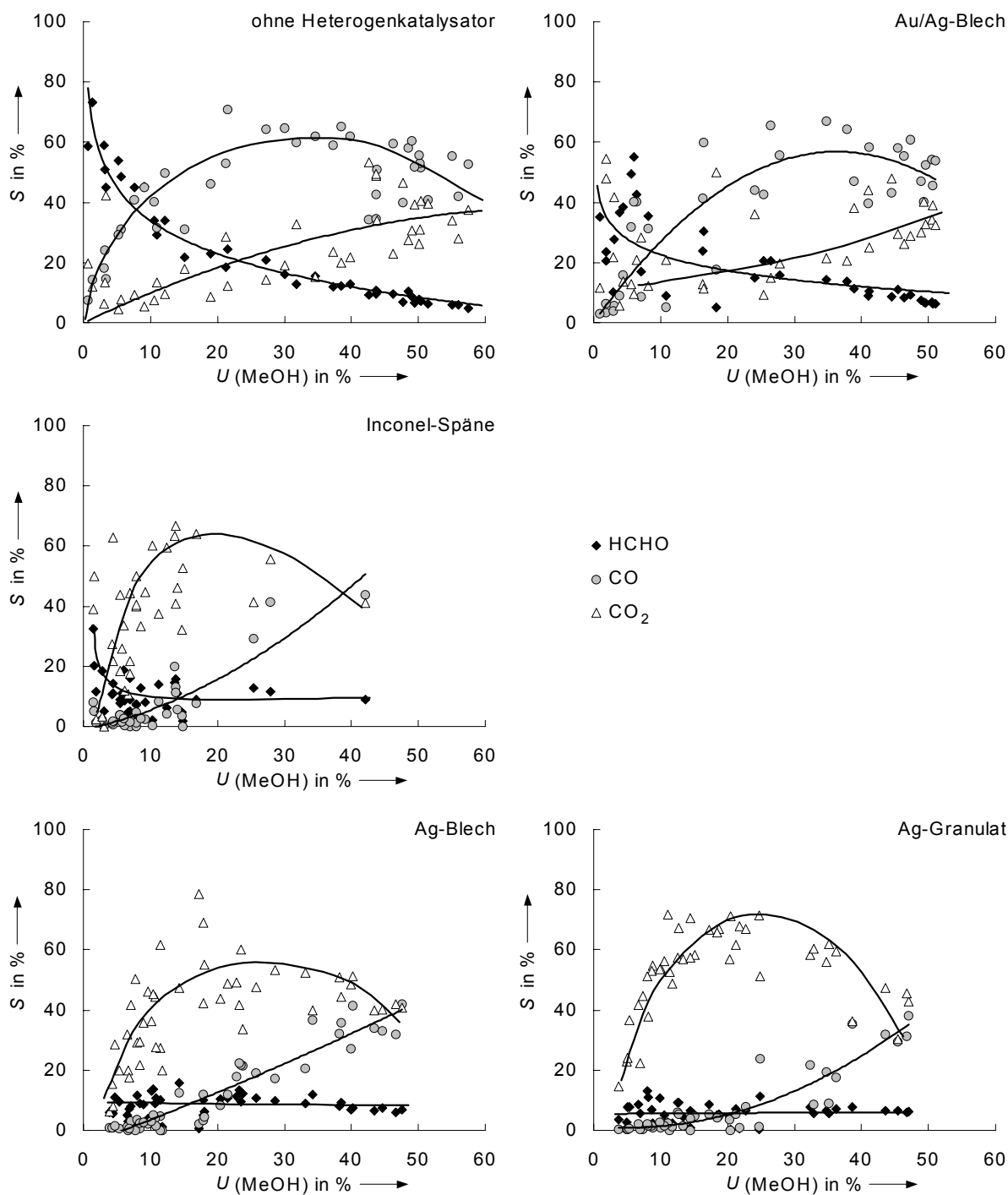


Abb. 10-17: Selektivität-Umsatz-Diagramme der untersuchten Systeme im Parameterraum:  $X=2$ ,  $T=390\ldots 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25\ldots 150\text{ g min}^{-1}$ ,  $p = 22\ldots 35\text{ MPa}$ .

Hohe Selektivitäten an Formaldehyd ( $> 50\%$ ) werden nur bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator bei sehr geringen Umsätzen ( $< 5\%$ ) erzielt. Bei Verwendung von Inconel-Spänen, Ag-Blech und Ag-Granulat als Katalysator findet schon bei sehr niedrigen Umsätzen eine Favorisierung des Totaloxidaionsprodukts  $\text{CO}_2$  statt, welches im Umsatzbereich zwischen 15 und 30 % maximale Selektivität erreicht. Die Selektivität von CO nimmt bei diesen Katalysatoren nahezu linear mit steigendem Umsatz zu. Die Reaktion mit dem Au/Ag-Blech-Katalysator zeigt tendenziell eher den *S-U*-Verlauf wie bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator. Allerdings findet bei manchen Meßeinstellungen schon eine vermehrte Totaloxidation zu  $\text{CO}_2$  statt.

Ebenso wie beim Versuchsprogramm mit konstanter Temperatur werden hier die Raum-Zeit-Ausbeuten stark von den Umsätzen beeinflusst. Auch hier lassen sich die Umsätze mit steigendem Druck/steigender Verweilzeit erhöhen und somit auch die Raum-Zeit-Ausbeuten (für Formaldehyd und CO werden in dieser Parametervariation wieder Maxima erreicht). Die größten Raum-Zeit-Ausbeuten werden ebenfalls fast immer beim höchsten Feedmassenstrom ( $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$ ) erzielt. Im untersuchten Parameterraum wirkt sich eine Erhöhung der Temperatur unterschiedlich aus:  $RZA(\text{CO})$  und  $RZA(\text{H}_2)$  lassen sich deutlich steigern,  $RZA(\text{HCHO})$  nur mäßig und bei  $RZA(\text{CO}_2)$  findet praktisch keine Änderung statt. Ein Einfluß, den die Katalysatoren auf die einzelnen Raum-Zeit-Ausbeuten ausüben, ist hier - im Vergleich zum Versuchsprogramm mit konstanter Temperatur - deutlicher festzustellen. Während bei Verwendung des Au/Ag-Blech-Katalysators im Allgemeinen ähnlich hohe Werte wie bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator erreicht werden, werden durch die anderen Katalysatoren die Raum-Zeit-Ausbeuten sämtlicher Substanzen erniedrigt. Einzige Ausnahme sind bei einer Temperatur von 420 und 450 °C die Raum-Zeit-Ausbeuten von  $\text{CO}_2$ , die sich hier durch diese Katalysatoren (insbesondere durch das Ag-Granulat) steigern lassen. Die maximal erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten bei diesem Versuchsprogramm beinhaltet Tabelle 10-6.

**Tabelle 10-6: Maximale erzielte Raum-Zeit-Ausbeuten in  $\text{mol h}^{-1} \text{ L}^{-1}$  beim Versuchsprogramm mit einem konstantem Stöchiometrieverhältnis von  $X = 2$ .**

Produkt	ohne Het.-Kat.	Au/Ag-Blech	Inconel-Späne	Ag-Blech	Ag-Granulat
HCHO	<b>35</b> <sup>2)</sup>	32 <sup>1)</sup>	20 <sup>1)</sup>	26 <sup>1)</sup>	19 <sup>1)</sup>
CO	<b>172</b> <sup>1)</sup>	166 <sup>1)</sup>	46 <sup>1)</sup>	81 <sup>1)</sup>	39 <sup>1)</sup>
CO <sub>2</sub>	<b>91</b> <sup>3)</sup>	84 <sup>1)</sup>	66 <sup>1)</sup>	88 <sup>1)</sup>	83 <sup>1)</sup>
H <sub>2</sub>	<b>51</b> <sup>1)</sup>	36 <sup>4)</sup>	16 <sup>1)</sup>	26 <sup>1)</sup>	20 <sup>4)</sup>

1) bei:  $T = 450 \text{ °C}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$  und  $p = 35 \text{ MPa}$ ,

2) bei:  $T = 450 \text{ °C}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$  und  $p = 30 \text{ MPa}$ ,

3) bei:  $T = 420 \text{ °C}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$  und  $p = 35 \text{ MPa}$ ,

4) bei:  $T = 450 \text{ °C}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$  und  $p = 35 \text{ MPa}$ .

Für jede Temperatur-Druck-Einstellung kann nach Gleichung (9-48) der Nachweis für das Vorliegen einer partiellen Reaktionsordnung für Methanol von eins durchgeführt werden. In der Auftragung  $U(\text{MeOH})/(100 - U(\text{MeOH}))$  gegen die Raumzeit werden fast ausschließlich Geraden mit guten bis sehr guten Bestimmtheitsmaßen erhalten, die nahezu alle einen Achsenabschnitt  $b \approx 0$  aufweisen. Die Bedingung für das Vorliegen einer partiellen Reaktionsordnung für Methanol von eins wird somit auch hier erfüllt. Die in Tabelle 10-7 mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Daten können wegen Erreichen einer Umsatzsättigung oder aufgrund schlechter Bestimmtheitsmaße nicht verwendet werden.

**Tabelle 10-7: Nachweis einer partiellen Reaktionsordnung von Methanol von 1 ermittelt bei einem Stöchiometrieverhältnis  $X = 2$  und unterschiedlichen Temperaturen und Drücken.**

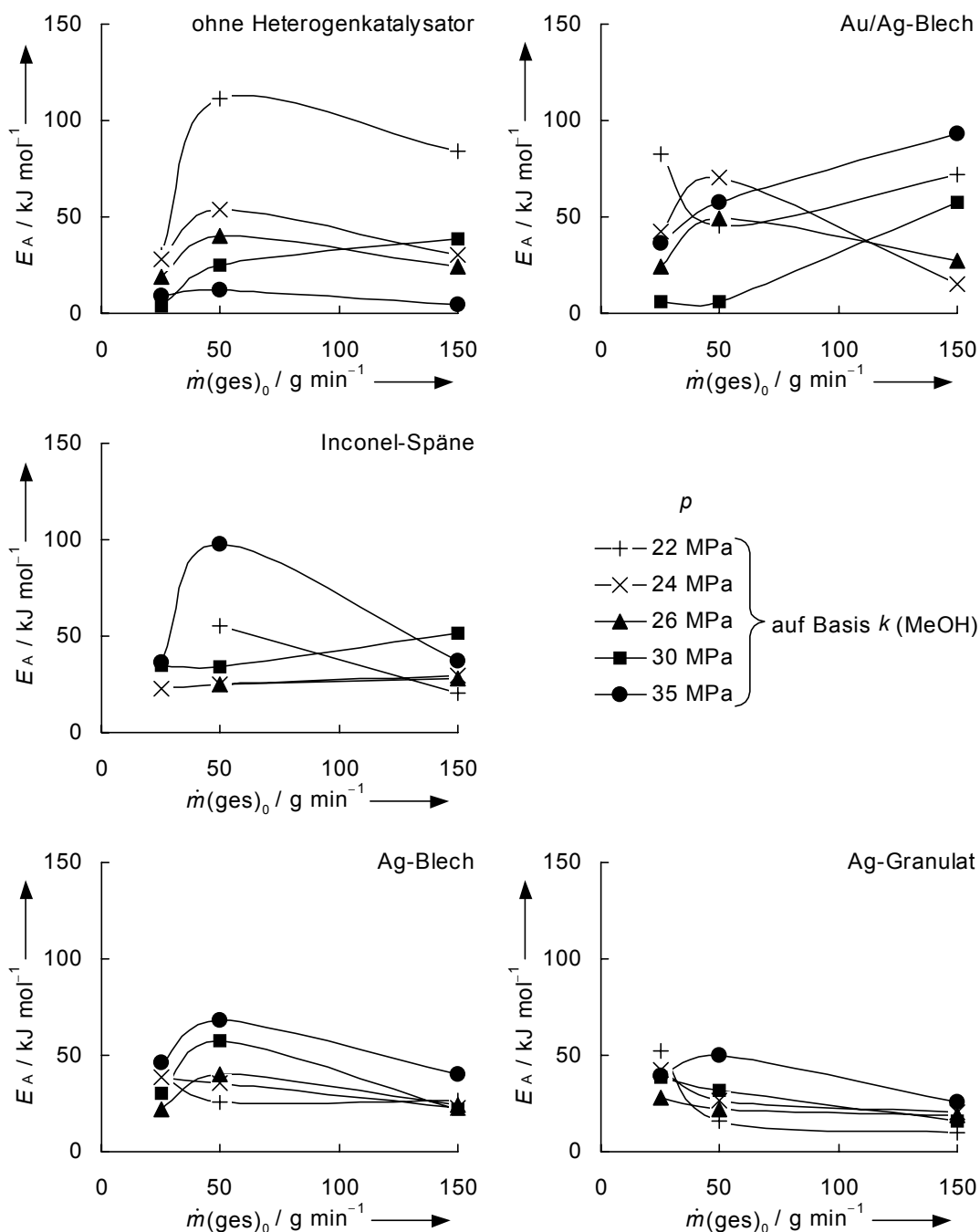
$T$ / °C	$p$ / MPa	$b$ ohne Het.-Kat.	$BM$	$b$ Au/Ag-Blech	$BM$	$b$ Inconel-Späne	$BM$	$b$ Ag-Blech	$BM$	$b$ Ag-Granulat	$BM$
390	22	-0,04	0,83	0,04	1,00	0,02	0,70	0,04	0,91	0,08*	0,16*
	24	-0,06	0,96	-0,02	0,94	0,02	0,90	0,03	0,99	0,03	0,95
	26	-0,09	0,98	-0,06	0,97	-0,01	0,98	-0,04	0,96	0,01	1,00
	30	-0,05	0,95	0,03	0,87	0,00	0,97	-0,01	0,94	0,04	1,00
	35	0,72*	0,92*	-0,02	1,00	0,05	0,96	0,10	0,90	0,11	0,96
420	22	-0,02	0,98	-0,02	0,84	0,07	0,85	0,01	0,98	0,03	1,00
	24	-0,03	0,95	-0,05	0,98	0,03	1,00	0,03	0,97	0,06	1,00
	26	-0,09	0,99	-0,10	0,98	0,03	0,99	0,02	1,00	0,04	0,98
	30	-0,04	0,98	-0,12	1,00	0,03	0,99	-0,04	1,00	-0,03	1,00
	35	0,81*	0,71*	0,63*	0,87*	0,31*	0,29*	0,31*	0,86*	0,23*	0,66*
450	22	-0,09	1,00	-0,08	1,00	n.b.	n.b.	0,08	1,00	-0,01	0,99
	24	-0,04	0,98	-0,08	0,99	n.b.	n.b.	0,04	1,00	-0,00	1,00
	26	0,00	0,97	-0,00	0,95	n.b.	n.b.	0,03	1,00	0,02	1,00
	30	0,31*	0,95*	0,32	0,90	n.b.	n.b.	0,17	0,85	0,01	1,00
	35	0,93*	0,90*	0,85*	0,67*	n.b.	n.b.	0,59*	0,54*	0,38*	0,75*
Mittelwert		-0,05	0,96	-0,04	0,96	0,02	0,93	0,04	0,96	0,03	0,99
Standardabw.		0,03		0,05		0,02		0,06		0,04	

\* Diese Daten gehen nicht in die Mittelwertbildung und Berechnung der Standardabweichung ein.

n.b.: nicht bestimmbar, da keine Meßdaten vorhanden,  $BM$ : Bestimmtheitsmaß.

Die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien nach Gleichung (9-50) im Temperaturintervall von 390 bis 450 °C wurde jeweils bei den drei Feedmassenströmen für jede Druckeinstellung bestimmt. Hier wurde  $E_A$  sowohl auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeits-

konstanten von Methanol (ausgefüllte Symbole) als auch auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Sauerstoff (offene Symbole) ermittelt. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse getrennt in den Abbildung 10-18a und 10-18b dargestellt. Die Werte sind tabellarisch im Anhang 13.3.11 zu finden.



**Abb. 10-18a:** Ermittelte scheinbare Aktivierungsenergien auf Basis  $k(\text{MeOH})$  berechnet im Temperaturintervall 390 bis 450 °C und einem Stöchiometrieverhältnis  $X = 2$  in Abhängigkeit des Feedmassenstroms bei unterschiedlichen Drücken.

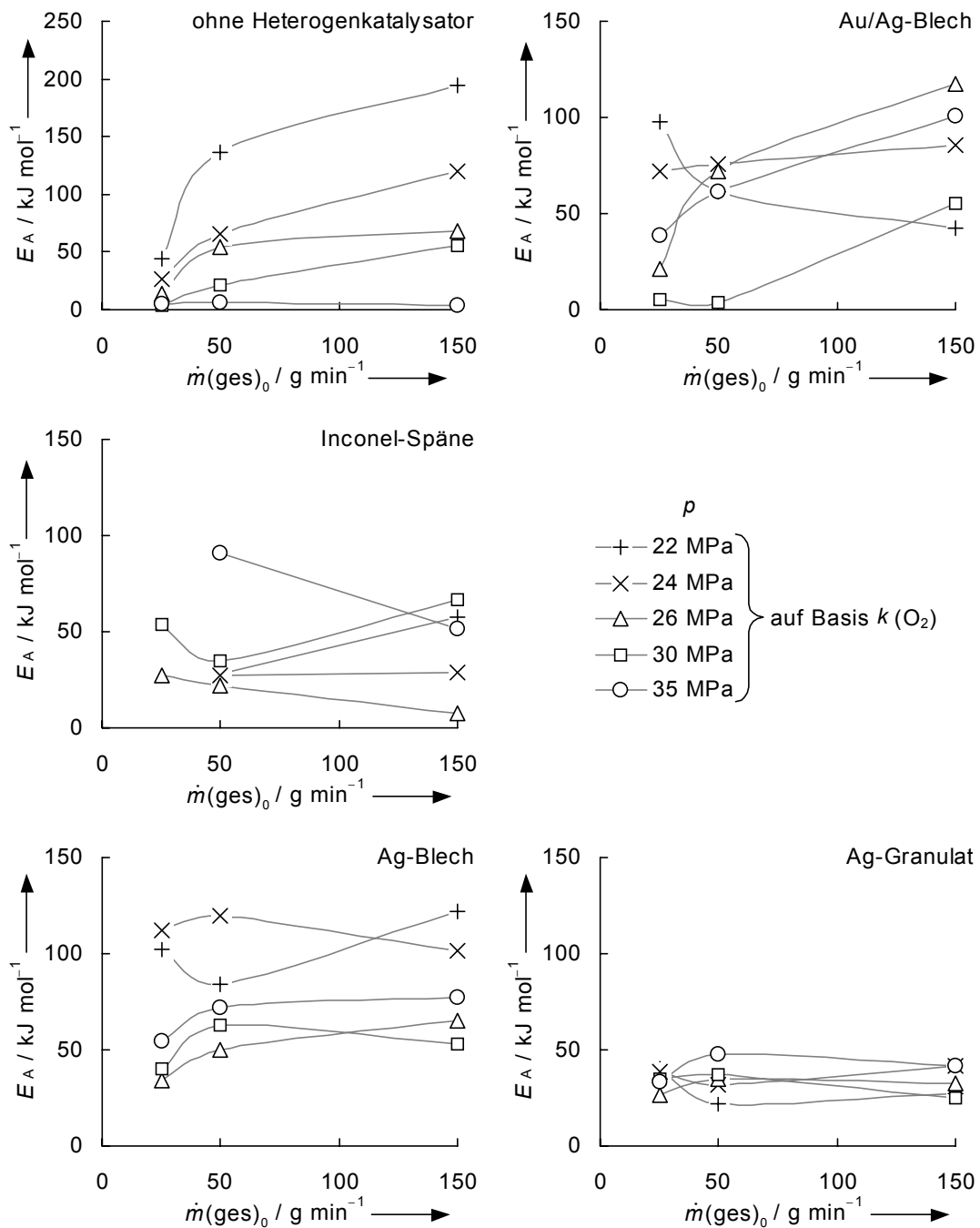


Abb. 10-18b: Ermittelte scheinbare Aktivierungsenergien auf Basis  $k(\text{O}_2)$  berechnet im Temperaturintervall 390 bis 450 °C und einem Stöchiometrieverhältnis  $X = 2$  in Abhängigkeit des Feedmassenstroms bei unterschiedlichen Drücken.

$E_A$  ist vom Feedmassenstrom abhängig, wobei diese Abhängigkeit bei Verwendung des Ag-Granulat-Katalysators am geringsten ist. Bei einem Feedmassenstrom von  $50 \text{ g min}^{-1}$  werden in den meisten Fällen in einer Druckreihe die größten Werte erzielt. Diese sind im Allgemeinen bei den auf  $k(\text{O}_2)$  basierenden Daten größer. Die höchsten Werte werden bei Verwendung der Katalysatoren: Inconel-Späne, Ag-Blech und Ag-Granulat bei der höchsten

Druckeinstellung und für die Reaktion ohne Katalysator bei der niedrigsten Druckeinstellung erhalten.

Die Bestimmung von Aktivierungsvolumina (s. Abb. 10-19) nach Gleichung (9-51) im Druckintervall von 22 bis 35 MPa wurde jeweils bei den drei Feedmassenströmen für jede Temperatur analog zu der Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien sowohl über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Methanol (ausgefüllte Symbole) als auch über die von Sauerstoff (offene Symbole) bestimmt. Die Werte sind tabellarisch im Anhang 13.3.12 aufgeführt.



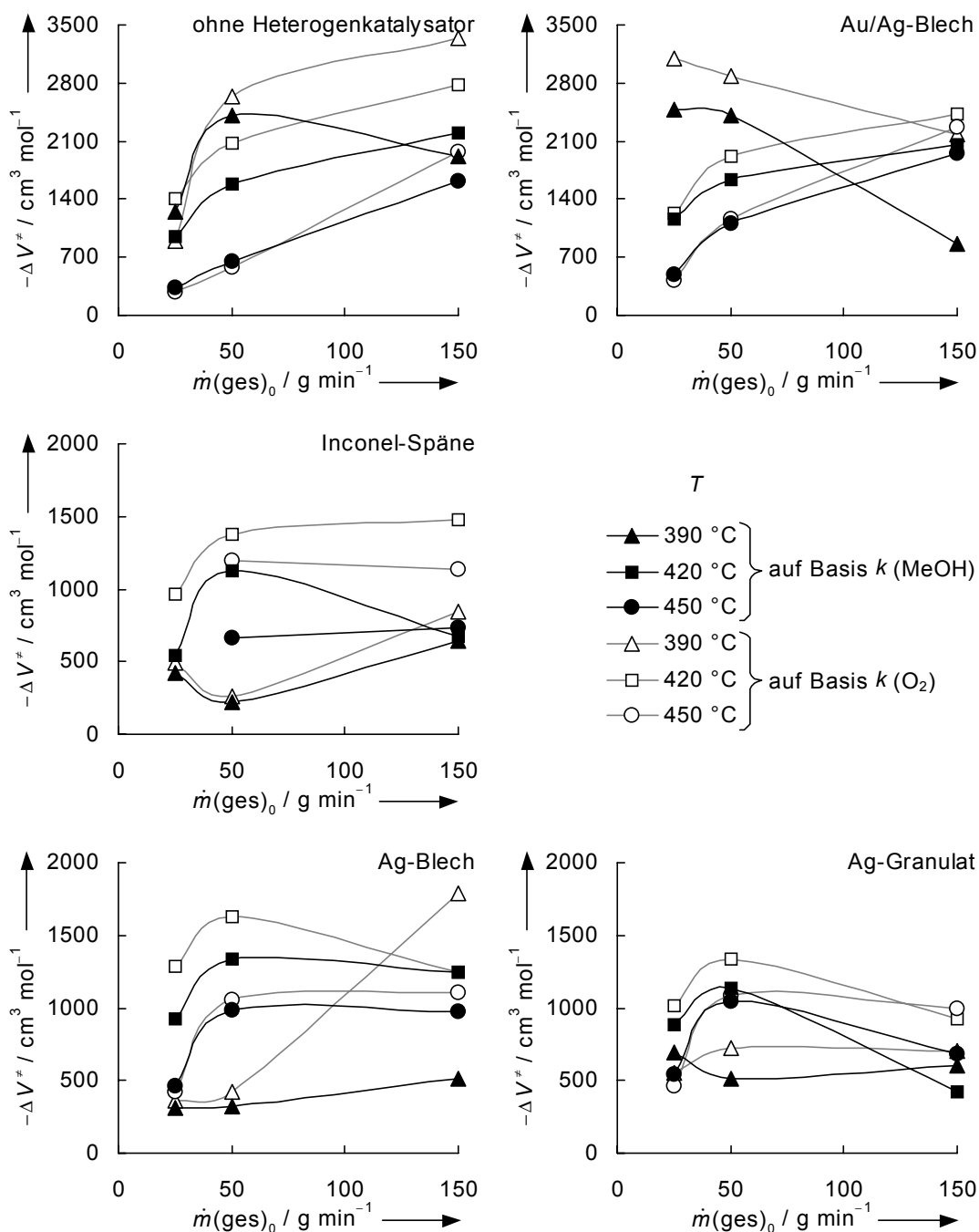


Abb. 10-19: Ermittelte Aktivierungsvolumina im Druckintervall 22 bis 35 MPa und einem Stöchiometrie-verhältnis  $X=2$  in Abhängigkeit des Feedmassenstroms bei unterschiedlichen Temperaturen.

Auch bei diesem Versuchsprogramm werden negative Aktivierungsvolumina ermittelt (Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch eine Druckerhöhung möglich). Diese sind sowohl vom Feedmassenstrom als auch von der Temperatur abhängig. Auch hier sind die Aktivierungsvolumina, die aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Sauerstoff berechnet wurden, in den meisten Fällen größer, als diejenigen, die aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Methanol berechnet wurden. Für die Katalysatoren Inconel-

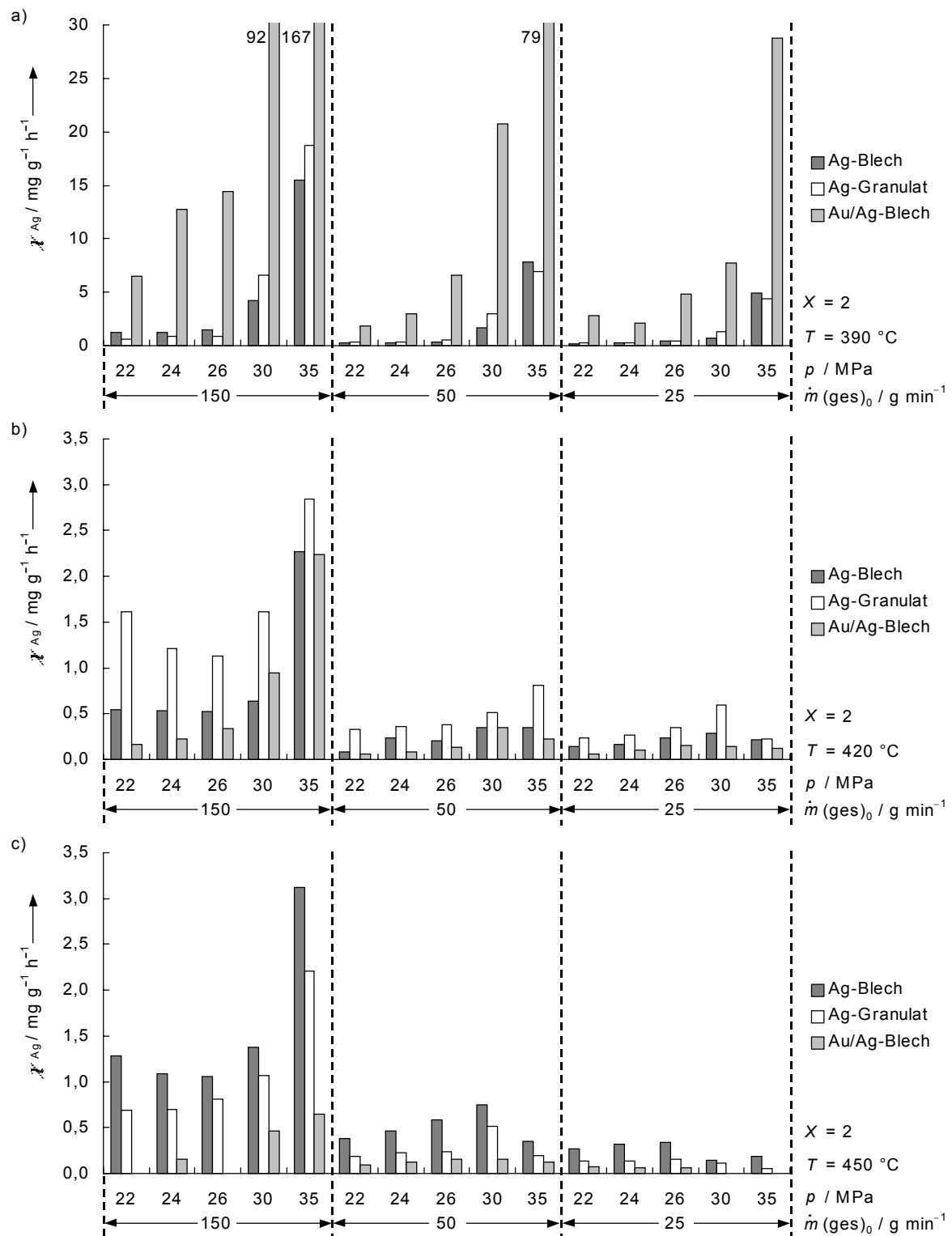
Späne, Ag-Blech und Ag-Granulat werden bei gleichen Bedingungen vergleichsweise niedrigere Beträge erhalten als bei Verwendung des Au/Ag-Blech-Katalysators und bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator.

Neben  $\text{Ag}^+$ -Ionen, die bei Verwendung silberhaltiger Heterogenkatalysatoren auftraten, waren zusätzlich in den flüssigen Reaktoraussträgen vereinzelt in Spuren nur Chrom und Nickelionen enthalten, die auf die Korrosion des Reaktormaterials Inconel 625<sup>®</sup> zurückzuführen sind. Bei Verwendung von Inconel-Spänen als Katalysatormaterial waren ebenfalls nur Spuren an Chrom und Nickelionen detektierbar. Meßwerte und berechnete spezifischen Abtragsraten  $\chi_{\text{Ag}}$  sind im Anhang 13.3.9 aufgeführt. Auf die Änderungen der Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit, die bei den verwendeten Katalysatoren aufgetreten sind, soll hier nicht eingegangen werden. Die Ergebnisse dazu und deren Interpretation finden sich bei Lappas.<sup>[9]</sup>

Die spezifischen Abtragsraten von Silber bei den Katalysatoren: Ag-Blech, Ag-Granulat und Au/Ag-Blech beinhaltet Abbildung 10-20. In drei Diagrammen sind hierin für jede Temperatureinstellung (390, 420 und 450 °C) separat die spezifischen Abtragsraten bei unterschiedlichen Feedmassenströmen und den verwendeten Katalysatoren dargestellt.

Der Einfluß, den hier der Druck/die Verweilzeit und der Feedmassenstrom auf  $\chi_{\text{Ag}}$  hat, ist analog zum Versuchsprogramm mit konstanter Temperatur (s. Kap. 10.2.3.1). Bei der niedrigsten Temperatureinstellung (390 °C) werden insgesamt gesehen hohe bis sehr hohe spezifische Abtragsraten erzielt; bei 420 und 450 °C sind sie hingegen niedrig. Ein Vergleich der Katalysatoren zeigt folgendes: bei 390 °C werden für den Au/Ag-Blech-Katalysator 5 bis 20 mal so hohe spezifische Abtragsraten erhalten als bei Verwendung des Ag-Blech- und Ag-Granulat-Katalysators. Letztere besitzen hier ähnlich große  $\chi_{\text{Ag}}$ . Der Silberanteil im Au/Ag-Blech-Katalysator (2,8 % g g<sup>-1</sup>) wird somit rascher herausgelöst, als der gleiche Anteil bei Verwendung der reinen Silberkatalysatoren. Bei 420 °C werden tendenziell beim Ag-Granulat-Katalysator, bei 450 °C beim Ag-Blech-Katalysator die höchsten spezifischen Abtragsraten ermittelt. Der Gesamtmassenverlust nach der Expositionszeit von 27 h beträgt für den Ag-Blech-Katalysator 58 mg (entspricht 0,58 %) und für den Ag-Granulat-Katalysator 94 mg (entspricht 0,93 %). Infolge von Abscheidungen auf der Oberfläche nahm die Masse des Au/Ag-Blech-Katalysators um 15 mg (entspricht 0,15 %) zu. Bei den als Katalysator verwendeten Inconel-Spänen trat durch Oxidbildung eine Massenzunahme von 98 mg (entspricht

3,25 %) auf (s. Abb. 10-13).<sup>[9]</sup> Des weiteren konnte eine Abscheidung von Silber auf der Reaktorwand und den Einbauten festgestellt werden.



**Abb. 10-20:** Spezifische Abtragsraten von Silber bei den Katalysatoren: Ag-Blech, Ag-Granulat und Au/Ag-Blech in Abhängigkeit des Drucks bei einem Stöchiometrieverhältnis von  $X = 2$  und unterschiedlichen Feedmassenströmen. a) bei 390 °C, b) bei 420 °C und c) bei 450 °C.

### 10.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der sieben Meßreihen zur Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysator (s. Kap. 10.2.2) zeigen für das gewünschte Produkt Formaldehyd das typische Verhalten eines instabilen Zwischenprodukts in einem komplexen Reaktionsnetzwerk. Eine **hohe Formaldehydselektivität** wird bei niedriger Temperatur, kurzer Verweilzeit bzw. hohem Feedmassenstrom, einem überstöchiometrischen Einsatz an Methanol und einer geringen Feedkonzentration erhalten. Diese Bedingungen senken allerdings den Methanolumsatz. Der Einfluß des Drucks spielt hier nur eine untergeordnete Rolle, da bei den Meßreihen, in denen primär der Druck variiert wurde, Sauerstoff im Unterschuß vorlag ( $X=16$ ) und schon bei der niedrigsten Druckeinstellung ein vollständiger Sauerstoffumsatz erreicht wurde. Bei einem unterschüssigen Einsatz von Sauerstoff wird der maximal erreichbare Umsatz an Methanol begrenzt.

Als Neuheit konnte bei den durchgeführten Meßreihen die **Bildung von 1,2-Ethandiol** nachgewiesen werden, welches bisher nicht als Produkt bei der Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser in der Literatur beschrieben wurde. Die Selektivität von 1,2-Ethandiol läßt sich durch eine Temperatur- und Druckerhöhung steigern. Auch bei dieser Reaktion wird Sauerstoff verbraucht. Bei den Messungen ohne Sauerstoffzugabe (s. Kap. 10.2.1) ist kein 1,2-Ethandiol nachweisbar. Hohe Sauerstoffkonzentrationen verringern allerdings die 1,2-Ethandiol-Selektivität.

Weiterhin bleibt festzustellen, daß bei fast allen Meßeinstellungen **Kohlenmonoxid das Hauptprodukt** ist.  $\text{CO}_2$  wird nur bei Meßreihe Nr. 1.1, in der gleiche Anteile an Methanol und Sauerstoff eingesetzt wurden, in größeren Mengen gebildet. Dabei wird durch eine hohe Temperatur und Feedkonzentration die Reaktion zu  $\text{CO}_2$  stark gefördert. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß die Weiteroxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  den langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, was im Einklang mit den Untersuchungen von Anitescu steht.<sup>[222]</sup>

Die **Auswirkungen auf die Selektivitäten** bzw. auf die spezifische Wasserstoffentwicklung, die bei der Partialoxidation von Methanol ohne Verwendung eines Heterogenkatalysators bei einer Erhöhung der Parameter auftreten, sind qualitativ in Tabelle 10-8 dargestellt.

**Tabelle 10-8: Auswirkungen auf die Selektivitäten der Produkte und auf die spezifische Wasserstoffentwicklung bei der Partialoxidation von Methanol ohne Verwendung eines Heterogenkatalysators bei einer Erhöhung der Reaktionsparameter (s. Kap. 10.2.2).**

Produkt	$x(\text{ges})_0$	$X$	$T$	$p$	$\tau$ bzw. $\dot{m}(\text{ges})_0$ *
Formaldehyd	–	+	–	o	–
Ameisensäure	–	o	–	o	–
1,2-Ethandiol	+	+	+	+	+
Kohlenmonoxid	Max	Max	+	o	+
Kohlendioxid	Max	–	+	o	+
Wasserstoff	Max	Max	+	o	+

\* Verweilzeiterhöhung bzw. Feedmassenstromerniedrigung,

+: positiver Einfluß, –: negativer Einfluß, o: praktisch kein Einfluß, Max: Ausbildung eines Maximums.

Auch bei den Versuchen zur Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser unter **Verwendung von Heterogenkatalysatoren** (s. Kap. 10.2.3) wird Formaldehyd nur bei milden Bedingungen (niedrige Temperatur, niedriger Druck, kurze Verweilzeit bzw. hoher Feedmassenstrom und Überschuß an Methanol) bevorzugt erhalten. Infolge der bei diesen Versuchen geringen Stöchiometrieverhältnisse ( $X = 2 \dots 8$ ), können mit Hilfe einer Druckerhöhung (die hier immer auch mit einer Verweilzeiterhöhung verbunden ist) die Umsätze gesteigert werden.

Das auch als Reaktormaterial verwendete **Inconel 625<sup>®</sup>** zeigt ein ähnliches katalytisches Verhalten wie die verwendeten Silberkatalysatoren. Es ist als Katalysator bei der Wassergas-shift-Reaktion<sup>[32]</sup> und der Oxidation von Ammoniak in überkritischem Wasser<sup>[223]</sup> beschrieben worden. Inconel 625<sup>®</sup> besteht aus Nickel (55...68 %), Chrom (20...23 %), Molybdän (8...10 %), Niob (3...4 %) und Eisen (< 5 %).<sup>[16]</sup> Die Hauptkomponente Nickel zeigt in der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion hydrierende Eigenschaften.<sup>[163]</sup>

Die verwendeten Katalysatoren können in **zwei Gruppen** unterteilt werden: Bei Verwendung von **Au/Ag-Blech** als Katalysator werden, wie bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator, die Produkte HCHO und CO bevorzugt gebildet. Hinsichtlich des Selektivitätsspektrums erbringt das Au/Ag-Blech keine großen Unterschiede. Es ist als nahezu inertes Material in Bezug auf einen katalytischen Effekt einzustufen. Die **Inconel-Späne**, das **Ag-Blech** und **Ag-Granulat** begünstigen hingegen die Bildung von CO<sub>2</sub>. Da bei Verwendung dieser Katalysa-

toren die aufsummierten Selektivitäten von HCHO, CO und CO<sub>2</sub> häufig unter 70 % liegen, muß davon ausgegangen werden, daß hier noch andere, mit der zur Verfügung gestandenen Analytik nicht erfaßbare Stoffe entstanden sind. Dabei handelt es sich um Ameisensäure und 1,2-Ethandiol, die bei den Meßreihen ohne Heterogenkatalysator quantitativ bestimmt werden konnten (s. Kap. 10.2.2), sowie eventuell um weitere Oxidationsprodukte (z. B. Essigsäure oder Acetaldehyd).

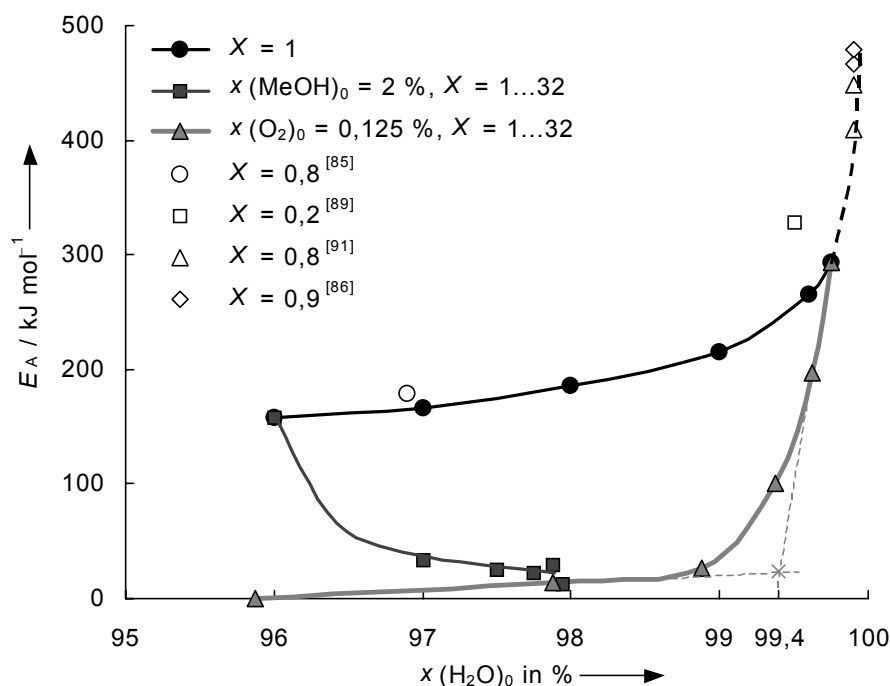
Eine hohe Selektivität bei gleichzeitig hohem Umsatz wird für das Partialoxidaionsprodukt Formaldehyd nicht erhalten. Bei der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion liegt ebenfalls diese **Selektivität-Umsatz-Problematik** vor. Allerdings werden hier bereits bei Temperaturen von 250 bis 300 °C hohe Selektivitäten an Formaldehyd erzielt,<sup>[211]</sup> die in überkritischem Wasser erst bei Temperaturen > 390 °C erreicht werden können. Diese Verschiebung zu höheren Temperaturen kann der Anwesenheit von Wasser zugeschrieben werden, das inhibierend wirkt. Diese Inhibierung resultiert aus der Belegung von Katalysatorplätzen, die dann nicht mehr für die organischen Edukte bereit stehen.<sup>[95, 199]</sup> Bei gleichbleibendem Stöchiometrieverhältnis steigen die Umsätze mit fallendem Stoffmengenanteil an Wasser.

Die Umsätze gehen bei Verwendung der Katalysatoren zurück. Dies erklärt sich mitunter aus der geringeren Verweilzeit, die aus der Reduzierung des freien Reaktorvolumens durch das Katalysatormaterial resultiert. Die eingesetzten Heterogenkatalysatoren erbringen hinsichtlich der Selektivität von Formaldehyd keinen Vorteil. Auch die Raum-Zeit-Ausbeuten sind hier bei gleichen Reaktionsparametern im Allgemeinen niedriger als bei der Reaktion ohne Katalysator. Im **Vergleich zur industriellen Produktion** ist die maximal erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute für Formaldehyd gering. Sie beträgt bei Bezug auf das Katalysatorvolumen ca. 0,3 % der industriellen Raum-Zeit-Ausbeute ( $200 \text{ kg h}^{-1} \text{ L(Kat)}^{-1}$ ).<sup>[192]</sup> Hierbei ist allerdings zu beachten, daß infolge des hohen Wasseranteils maximal 6 % (bei  $X=2$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150 \text{ g min}^{-1}$ ) erreichbar wären.

Für Methanol konnte eine **partielle Reaktionsordnung** von eins sowohl für die Reaktion ohne Heterogenkatalysator als auch bei Verwendung der Katalysatoren nachgewiesen werden. Die partielle Reaktionsordnung für Sauerstoff beträgt für die Reaktion ohne Heterogenkatalysator  $-0,01 \pm 0,40$ , für den Au/Ag-Blech-Katalysator  $0,05 \pm 0,16$  und für den Ag-Blech-Katalysator  $0,22 \pm 0,16$ .

Die zum Teil erheblichen **Schwankungen der partiellen Reaktionsordnung von Sauerstoff** (s. Tabelle 10-5) sind durch unterschiedliche Bedeckungsgrade bei der Adsorption auf dem Katalysator und der Reaktorwand erklärbar. Bei einer partiellen Reaktionsordnung von null erreicht Sauerstoff für die Reaktion das optimale Ausmaß der Bedeckung. Liegt eine geringere Bedeckung vor, so ist die partielle Reaktionsordnung schwach positiv. Im umgekehrten Fall – die partielle Reaktionsordnung ist schwach negativ – wird die Reaktion durch adsorbierten Sauerstoff inhibiert. Diese Schwankungen für die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff sind typisch bei der Oxidation von Methanol unter Zuhilfenahme eines Katalysators.<sup>[224]</sup>

Werden die aus den ersten drei Meßreihen zur Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysator erhaltenen **scheinbaren Aktivierungsenergien** (s. Abb. 10-3, 10-6 und 10-7) in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Wasser im Feed aufgetragen, so ergibt sich das in Abbildung 10-21 dargestellte Diagramm.



**Abb. 10-21:** Ermittelte scheinbare Aktivierungsenergien für die Reaktion ohne Heterogenkatalysator im Temperaturintervall 425 bis 475 °C,  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$  in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Wasser im Feed für verschiedene Stoffmengenverhältnisse von Methanol und Sauerstoff  $X$  im Vergleich mit Literaturdaten.<sup>[85, 86, 89, 91]</sup> Erläuterungen s. Text.

Da das Reaktormaterial als katalytisch aktiv anzusehen ist,<sup>[32, 223]</sup> ist zur Interpretation dieser Ergebnisse neben der Reaktion in fluider Phase ein heterogen katalytisch ablaufenden Prozeß an der Reaktorwand (Oberfläche ca. 70 cm<sup>2</sup>) zu berücksichtigen. Im untersuchten Parameter-  
raum ist für ein Stoffmengenverhältnis von  $X=1$  die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A \geq 158 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sie erreicht Werte von nahezu 300 kJ mol<sup>-1</sup> bei einem Stoffmengenanteil  $x(\text{H}_2\text{O})_0 = 99,75 \%$ . Für  $x(\text{H}_2\text{O})_0 = 96,9 \%$  wird in der Literatur ein Wert von 179 kJ mol<sup>-1</sup> genannt,<sup>[85]</sup> der im Einklang mit den eigenen Werten steht. Für noch höhere Stoffmengen-  
anteile an Wasser ( $x(\text{H}_2\text{O})_0 = 99,9 \%$ ) werden scheinbare Aktivierungsenergien im Bereich  $409 \pm 85 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $479 \pm 68 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben.<sup>[86, 91]</sup>  $E_A$  steigt somit noch weiter an (unterbrochen gezeichnete Kurve in Abbildung 10-21). Zu beachten ist, daß bei einem Stöchiometrieverhältnis  $X \leq 1$  nicht die Partialoxidation zu Formaldehyd im Vordergrund steht, sondern die Totaloxidation zu CO und CO<sub>2</sub>.

Wird bei konstantem Stoffmengenanteil an Methanol der Stoffmengenanteil von Sauerstoff im Feed verringert, fallen die Werte von  $E_A$ . Bei einem Stöchiometrieverhältnis von 2 wird eine scheinbare Aktivierungsenergie von 34 kJ mol<sup>-1</sup> erhalten. Bei weiterer Reduzierung des Sauerstoffanteils fällt die Aktivierungsenergie kontinuierlich auf 12 kJ mol<sup>-1</sup> (bei  $x(\text{H}_2\text{O})_0 = 97,94 \%$ ) ab. Hierbei steigt die Selektivität von Formaldehyd, wohingegen die von CO<sub>2</sub> abnimmt.

Ausgehend von einer stark unterstöchiometrischen Fahrweise, ( $x(\text{MeOH})_0 = 4 \%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125 \%$ ) beträgt die scheinbare Aktivierungsenergie 0 kJ mol<sup>-1</sup>. Vermindert man unter Beibehaltung des Sauerstoffanteils den Methanolanteil, so steigt mit steigendem Wasseranteil die scheinbare Aktivierungsenergie immer steiler an. Bei niedrigen scheinbaren Aktivierungsenergien dominiert vermutlich die heterogen katalytische Wirkung der Reaktorwand; bei hohen die Reaktion in fluider Phase. Der Übergang von einer hauptsächlich heterogen katalysierten Reaktion zu einer überwiegend in fluider Phase ablaufenden Reaktion liegt bei einem Wasseranteil von  $x(\text{H}_2\text{O})_0 = 99,4 \%$  (Schnittpunkt der Tangenten s. Abb. 10-21).



Die relative statische Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  liegt im Untersuchungsbereich zwischen 1,7 und 10,3;<sup>[225]</sup> der  $pK_W$ -Wert zwischen 15,4 und 22,5.<sup>[59]</sup> Wasser liegt demzufolge nur in einem sehr geringen Maße dissoziiert vor. In fluider Phase handelt es sich somit vermutlich um **Reaktionen mit radikalischen Spezies**, die durch homolytische Dissoziation der Eduktmoleküle gebildet werden. Für die Reaktion von Methanol in überkritischem Wasser wird ein Satz von Elementarreaktionen angegeben.<sup>[49, 86, 87]</sup> Abbildung 10-21 kann dazu dienen, scheinbare Aktivierungsenergien bei anderen Feedkonzentrationen und Stöchiometrieverhältnissen abzuschätzen bzw. vorherzusagen.

Die Größenordnung der **scheinbaren Aktivierungsenergien**, die **bei Verwendung der Heterogenkatalysatoren** auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Methanol berechnet wurden ( $E_A = 4...111 \text{ kJ mol}^{-1}$ , s. Abb. 10-18a und Anhang 13.3.11), ist typisch für eine heterogen katalysierte Reaktion. Die zum Teil sehr niedrigen Werte für  $E_A$  können nicht auf eine Filmdiffusionshemmung zurückgeführt werden, da die Bedingung einer solchen Hemmung ( $Re_p < 10$ ) nicht erfüllt ist.<sup>[226]</sup> Da nicht mit einer Porendiffusionshemmung zu rechnen ist (spezifische BET-Oberfläche  $\leq 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ),<sup>[227]</sup> kann davon ausgegangen werden, daß die Reaktion kinetisch kontrolliert wird. Die große Variationsbreite der scheinbaren Aktivierungsenergie ist vielmehr der Beteiligung von Adsorptionswärmen zuzuschreiben.

Der Oberflächenreaktion vorgelagert ist ein sich rasch einstellendes **Adsorptionsgleichgewicht**. In die Geschwindigkeitskonstante gehen die Gleichgewichtskonstanten von Methanol und Sauerstoff für diese Adsorption als Faktoren ein. Für sie gilt folgende Beziehung:

$$\left( \frac{\partial \ln K_{\text{ads}}}{\partial T^{-1}} \right)_p = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \quad (10-1)$$

$K_{\text{ads}}$	=	Gleichgewichtskonstante der Adsorption (dimensionslos)
$\Delta H_{\text{ads}}$	=	Adsorptionswärme in $\text{J mol}^{-1}$
$R$	=	universelle Gaskonstante = $8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$T$	=	Reaktionstemperatur in K

Dies führt zum **Einbezug der Adsorptionswärmen** von Methanol und Sauerstoff. Diese sind beide negativ. Da Sauerstoff stärker und Methanol schwächer adsorbiert wird,<sup>[164, 148]</sup> gilt nach einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz angenähert:<sup>[121, 228, 229]</sup>

$$E_A = E_{A,\text{Surf}} + \alpha \cdot \Delta H(\text{MeOH})_{\text{ads}} + (1 - \beta) \cdot \Delta H(\text{O}_2)_{\text{ads}} \quad (10-2)$$

$E_A$	=	scheinbare Aktivierungsenergie in $\text{kJ mol}^{-1}$
$E_{A,\text{Surf}}$	=	Oberflächenaktivierungsenergie in $\text{kJ mol}^{-1}$
$\alpha$	=	partielle Reaktionsordnung von Methanol (dimensionslos)
$\beta$	=	partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff (dimensionslos)
$\Delta H(\text{MeOH})_{\text{ads}}$	=	Adsorptionswärme von Methanol in $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H(\text{O}_2)_{\text{ads}}$	=	Adsorptionswärme von Sauerstoff in $\text{kJ mol}^{-1}$

Die in Gleichung (10-2) enthaltene Oberflächenaktivierungsenergie  $E_{A,\text{Surf}}$  ist als „wahre Aktivierungsenergie“ zu betrachten.

Für die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion mit Silber als Katalysator wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie von  $67 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich von 500 bis 600 °C ermittelt.<sup>[214]</sup> Scheinbare Aktivierungsenergien  $< 67 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die bei der Reaktion in überkritischen Bedingungen ermittelt wurden (s. Abb. 10-18a und Anhang 13.3.11), geben einen Hinweis auf eine schwache Adsorption von Sauerstoff an Silber. Geht man in erster Näherung davon aus, daß die Oberflächenaktivierungsenergie  $E_{A,\text{Surf}}$  und Adsorptionswärme von Methanol  $\Delta H(\text{MeOH})_{\text{ads}}$  konstant sind, so ergibt sich für eine schwächere Adsorption von Sauerstoff im Vergleich zur Gasphasenreaktion:  $E_{A,\text{SCW}} < E_{A,\text{Gasphase}}$  in Übereinstimmung mit dem experimentellen Sachverhalt. Bekanntermaßen führt die schwächere Sauerstoffadsorption zur vermehrten Bildung von  $\text{CO}_2$ .<sup>[211]</sup> Dies begründet u. a. die **Begünstigung der Totaloxidation bei Verwendung der Silberkatalysatoren**. Darüber hinaus nimmt die Strömung im Reaktor Einfluß auf die Adsorption, was durch die vom Feedmassenstrom abhängigen scheinbaren Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina erkennbar wird.

Für die scheinbaren Aktivierungsenergien, die auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Sauerstoff berechnet wurden, werden in der Regel größere Werte erhalten, da parallel eine **Korrosion des Katalysator- und Reaktormaterials** stattfindet (s. Abb. 10-18b und Anhang 13.3.11). Daraus resultiert eine für die Korrosionsvorgänge zusätzlich notwen-

dige Aktivierung. Diese Korrosion ist durch Detektion von Silber-, Chrom- und Nickelionen in den flüssigen Reaktoraussträgen nachweisbar. Die spezifische Abtragsrate von Silber wird gesteigert durch Erniedrigung der Temperatur sowie Erhöhung des Feedmassenstroms, des Drucks, der Verweilzeit und des Stoffmengenanteils von Sauerstoff im Feed. Maßgeblichen Einfluß hat hierbei die Temperatur und der Stoffmengenanteil von Sauerstoff. Ohne Sauerstoff findet kein meßbarer Silberabtrag statt.<sup>[217, 218]</sup> Nach der Reaktion wurden mittels oberflächensensitiven Methoden sowohl Korrosionsphänomene als auch **Zeichen der Sauerstoffaktivierung** auf den Silberkatalysatoren festgestellt.<sup>[9]</sup>

Neben diesem Materialabtrag findet auch eine **Abscheidung des Silbers auf der Reaktorwand** statt. Bei der Gasphasenreaktion konnte auf der Silberoberfläche eine oxidische Oberflächenphase aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  nachgewiesen werden.<sup>[146]</sup> Silber(I)-oxid ist bei der Reaktionsführung in überkritischen Bedingungen instabil und nicht auf der Katalysatoroberfläche detektierbar.<sup>[9]</sup>

## 10.3 Methan

### 10.3.1 Verhalten von Methan in überkritischem Wasser

Hirth und Franck untersuchten das Verhalten von Methan in überkritischem Wasser bei  $T = 600\text{ °C}$ ,  $p = 60\text{ MPa}$ ,  $x(\text{CH}_4)_0 = 9\text{ \%}$  und zwei Verweilzeiten von  $\tau = 60$  und  $120\text{ min}$ .<sup>[98]</sup> Bei diesen Versuchen wurde ein Umsatz an Methan von nur 2,54 bzw. 3,50 % erhalten. Als Produkte konnten sie  $\text{CO}_2$ , Wasserstoff und Ethylen nachweisen.

Selbst bei diesen drastischen Bedingungen ist Methan in überkritischem Wasser somit als nahezu stabil anzusehen. Die Autoren schlagen für die geringfügig ablaufende Reaktion zwei parallele Wege vor: eine Pyrolyse (Bildung von Ethylen) und eine Hydrolyse (Bildung von  $\text{CO}_2$ ).

### 10.3.2 Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren

Um eine spontane Zündung und Pyrolyse des Methan-Sauerstoff-Gemisches in überkritischem Wasser zu vermeiden, ist die Methankonzentration im Feed auf maximal 5 % (mol mol<sup>-1</sup>) zu begrenzen.<sup>[220, 221]</sup> Abbildung 22 zeigt den Verlauf der unteren Zündgrenze für einen Gesamtdruck von 27,5 MPa.

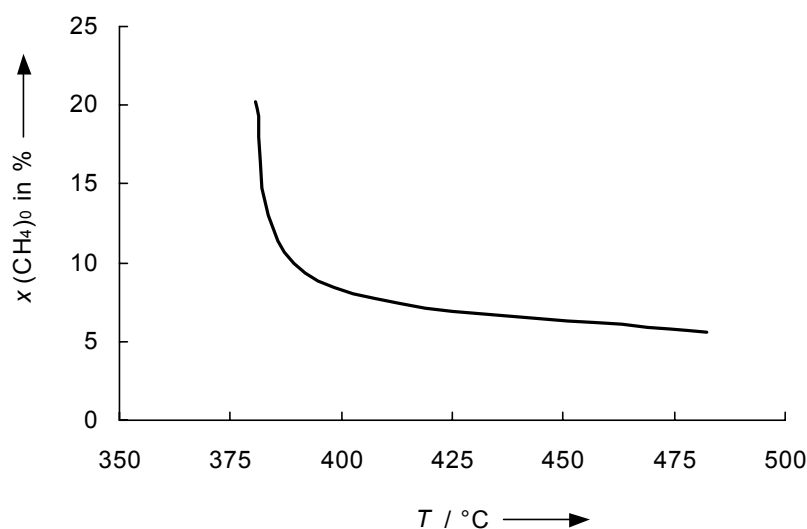


Abb. 10-22: Untere Zündgrenze von Methan-Wasser-Gemischen nach Sauerstoffinjektion bei einem Druck von 27,5 MPa ermittelt durch visuelle Beobachtung von hydrothermalen Flammen.<sup>[221]</sup>

Die Reaktionsparameter der primären und sekundären Variationen sowie der konstant gehaltenen Größen der einzelnen Meßreihen beinhaltet Tabelle 10-9. Beispielsweise wurde bei der Meßreihe Nr. 2.4 ( $T-\dot{m}(\text{ges})_0$ ) die Reaktionstemperatur sechsmal zwischen 375 und 500 °C variiert. Dies geschah bei den drei Massenströmen 25, 50 und 100 g min<sup>-1</sup>. Bei allen Messungen dieser Reihe betrug der Druck 30 MPa, der Stoffmengenanteil von Methan im Feed 2 % und der von Sauerstoff 0,125 %.

**Tabelle 10-9: Reaktionsparameter bei den Meßreihen zur Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser ohne Verwendung eines Heterogenkatalysators.**

Nr.	Bezeichnung	primäre Variation	sekundäre Variation
2.1	$x(\text{ges})_0-T$	$x(\text{CH}_4)_0 = x(\text{O}_2)_0$ : 0,125; 0,5; 1; 2* %	$T$ : 425; 450; 475 °C
2.2	$x(\text{CH}_4)_0-T$	$x(\text{CH}_4)_0$ : 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2; 4 %	$T$ : 425; 450; 475 °C
2.3	$x(\text{O}_2)_0-T$	$x(\text{O}_2)_0$ : 0,063; 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2* %	$T$ : 425; 450; 475 °C
2.4	$T-\dot{m}(\text{ges})_0$	$T$ : 375; 400; 425; 450; 475; 500 °C	$\dot{m}(\text{ges})_0$ : 25; 50; 100 g min <sup>-1</sup>
2.5	$T-\tau$	$T$ : 375; 400; 425; 450; 475; 500 °C	$\tau$ : 3; 6 s
2.6	$p-\dot{m}(\text{ges})_0$	$p$ : 22; 24; 26; 30; 32; 35 MPa	$\dot{m}(\text{ges})_0$ : 50; 100 g min <sup>-1</sup>
2.7	$p-\tau$	$p$ : 22; 24; 26; 30; 32; 35 MPa	$\tau$ : 3; 6 s
konstante Werte:		$T$ : 450 °C $p$ : 30 MPa $x(\text{CH}_4)_0$ : 2 % $x(\text{O}_2)_0$ : 0,125 % $\dot{m}(\text{ges})_0$ : 50 g min <sup>-1</sup>	

\* Bei Verwendung dieser Parameter ist ein stabiler Betrieb nur bis 460 °C möglich.

Als Produkte bei der Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren konnten Methanol, Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid quantitativ bestimmt werden. Zusätzlich konnte Ameisensäure in Spuren detektiert werden.

### 10.3.2.1 Variationen in der Feedzusammensetzung

Die erhaltenen Ergebnisse der Meßreihen, in denen primär die Feedzusammensetzung variiert wurde (Meßreihe 2.1 bis 2.3), sind in den Anhängen 13.4.1 bis 13.4.3 tabellarisch und grafisch dargestellt.

Aus der Meßreihe, in der das Stöchiometrieverhältnis gleichbleibend 1 betrug (Nr. 2.1 ( $x(\text{ges})_0-T$ )), konnten folgende Erkenntnisse erzielt werden (Anhang 13.4.1):

Bei sämtlichen Messungen bei 425 °C und bei den beiden niedrigsten Feedkonzentrationen bei 450 °C werden nur sehr geringe Umsätze erzielt. Erst ab Stoffmengenanteilen  $x(\text{CH}_4)_0$  und  $x(\text{O}_2)_0 > 0,5$  % und einer Temperatur von 450 °C findet eine deutlich feststellbare Reaktion statt.  $U(\text{O}_2)$  und  $U(\text{CH}_4)$  steigen im folgenden bei weiterer Erhöhung der Feedkonzentration und der Temperatur. Der Umsatz an Sauerstoff ist bei allen Meßpunkten durchschnittlich 1,8 mal so groß als der von Methan.

Die Selektivität von Methanol steigt mit zunehmender Feedkonzentration und Temperatur bis auf einen etwa konstant bleibenden Wert. Die Selektivität von Formaldehyd fällt bei diesen Parametervariationen hingegen ab. Bei milden Reaktionsbedingungen (geringe Feedkonzentrationen und niedrige Temperatur) liegt Formaldehyd als Hauptprodukt vor. Der Selektivitätsverlauf von CO besitzt ein Maximum, welches bei steigender Temperatur bei niedrigeren Feedkonzentrationen liegt. Die Selektivität von CO<sub>2</sub> nimmt mit zunehmender Feedkonzentration und Temperatur zu. Bei 450 °C und Stoffmengenanteilen  $x(\text{CH}_4)_0$  und  $x(\text{O}_2)_0 > 0,7 \%$  entsteht CO<sub>2</sub> als Hauptprodukt. Bei Messungen, in denen nur geringe Umsätze stattfanden, sind die Selektivitäten stärker fehlerbehaftet.

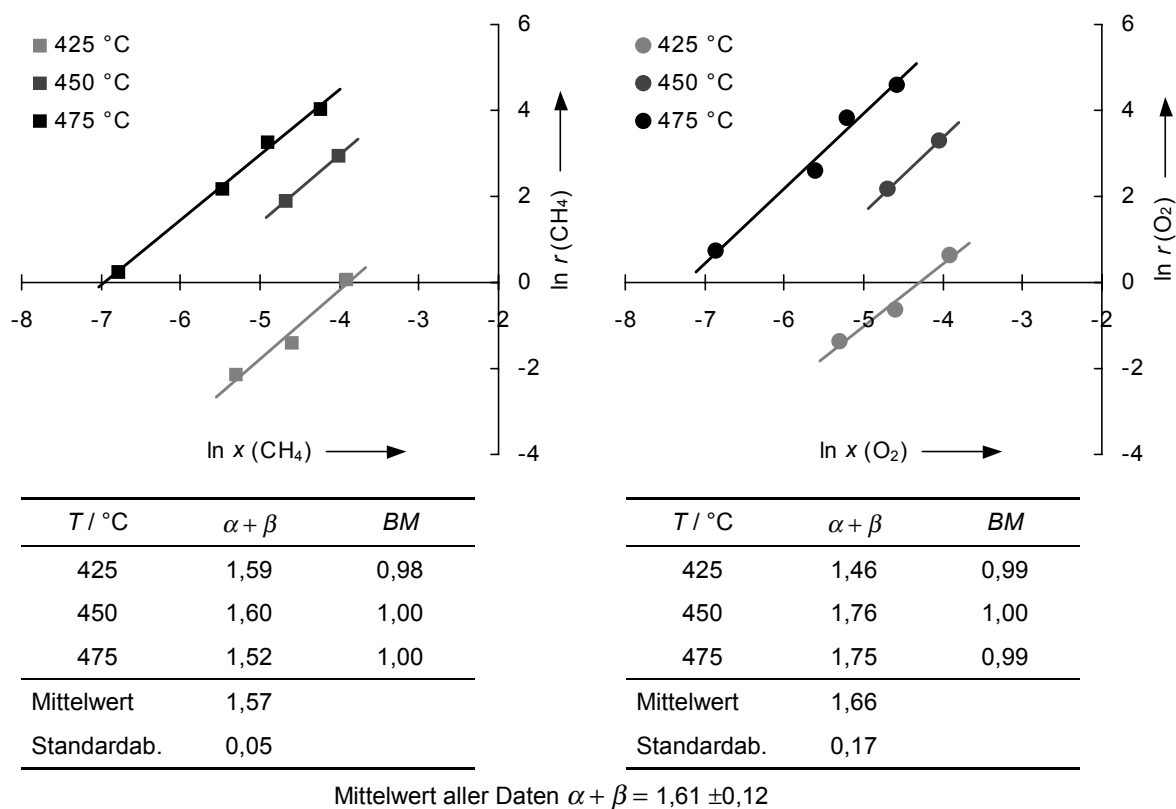
Signifikante Ausbeuten werden erwartungsgemäß erst nach dem deutlich erkennbaren Einsetzen der Reaktion erhalten. Die Ausbeuten von CO und CO<sub>2</sub> lassen sich durch Erhöhung der Feedkonzentrationen und der Temperatur vergrößern, wohingegen  $A(\text{MeOH})$  und  $A(\text{HCHO})$  hierbei nur geringe Abhängigkeiten zeigen.

Die Bedingungen, bei denen maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen bei dieser Meßreihe erhalten werden, sind in Abbildung 10-23 dargestellt.

T / °C	475	A(HCHO): 1,9		A(CO): 9,9	$U(\text{CH}_4)$ : 28; $U(\text{O}_2)$ : 49 $S(\text{CO}_2)$ : 57 $A(\text{MeOH})$ : 1,1 $A(\text{CO}_2)$ : 15,7
	450		S(CO): 65	S(MeOH): 6,9	
	425	S(HCHO): 70			
		0,125	0,5	1	2,0
$x(\text{CH}_4)_0 = x(\text{O}_2)_0$ in %					

**Abb. 10-23:** Meßreihe 2.1 ( $x(\text{ges})_0$ -T): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$ .

Mit den Gleichungen (9-42) und (9-43) kann in dieser Meßreihe die Gesamtreaktionsordnung der Reaktion ermittelt werden. Es werden die in Abbildung 10-24 dargestellten Ergebnisse erhalten.

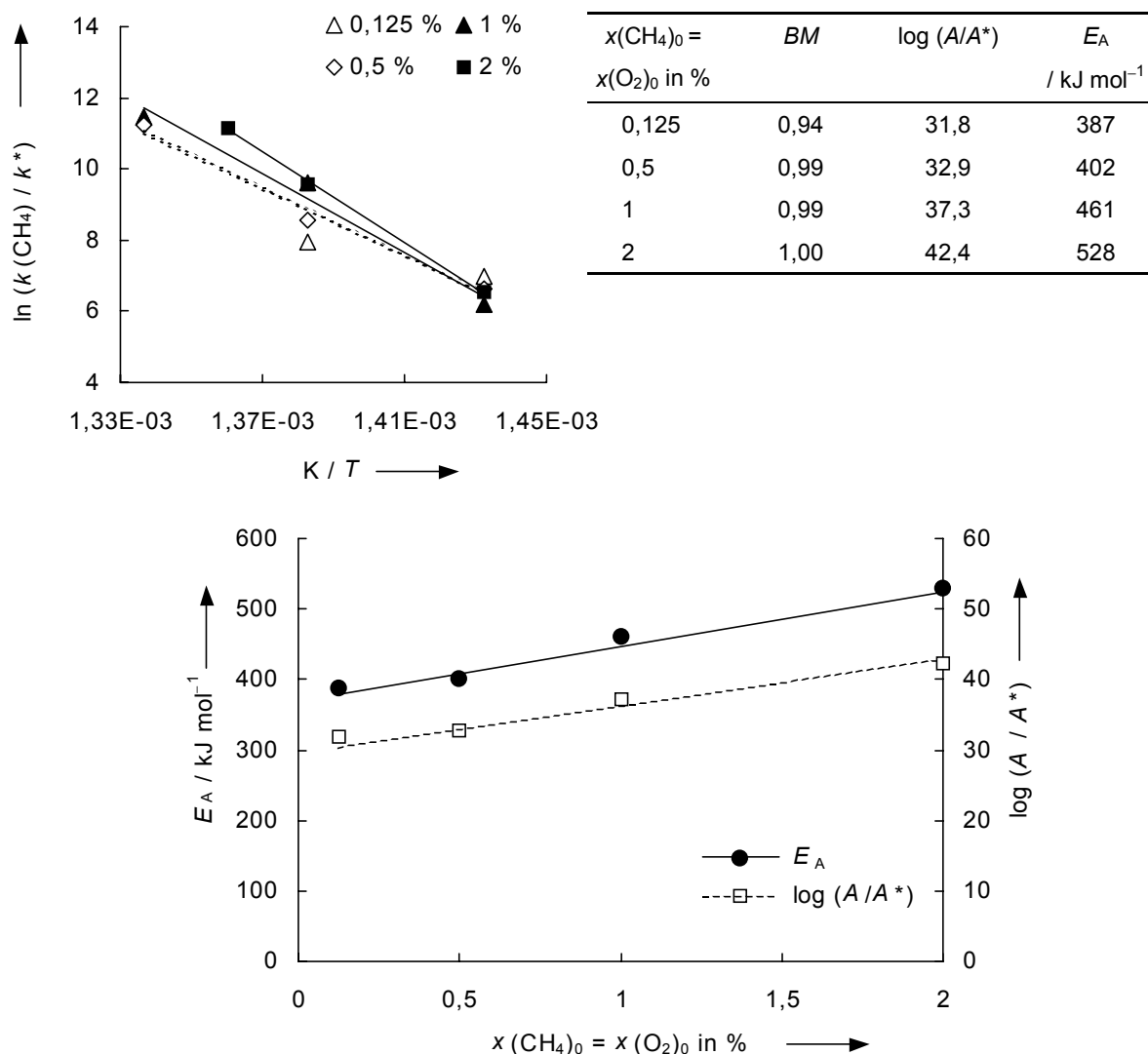


**Abb. 10-24:** Meßreihe 2.1 ( $x(\text{ges})_0$ - $T$ ): Ermittlung der Gesamtreaktionsordnung  $\alpha + \beta$  bei drei Temperaturen;  $p = 30 \text{ MPa}$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$ .  $BM$ : Bestimmtheitsmaß. **Linke Hälfte:** Bestimmung von  $\alpha + \beta$  über die Reaktionsgeschwindigkeit von Methan nach Gleichung (9-42). **Rechte Hälfte:** Bestimmung von  $\alpha + \beta$  über die Reaktionsgeschwindigkeit von Sauerstoff nach Gleichung (9-43).

Auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeit von Methan berechnet, ergibt sich im Mittel für die Gesamtreaktionsordnung ein Wert von  $1,57 \pm 0,05$ . Auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeit von Sauerstoff berechnet, wird ein Mittelwert von  $1,66 \pm 0,17$  erhalten. Der Mittelwert über sämtliche Daten beträgt  $\alpha + \beta = 1,61 \pm 0,12$ .

Da die Variation der Feedkonzentration bei drei Temperaturen durchgeführt wurde, können scheinbare Aktivierungsenergien nach Gleichung (9-50) berechnet werden. Als partielle Reaktionsordnungen wurden die ermittelten (s. unten) und durch die Literatur<sup>[94. 99]</sup> bestätigten Werte von  $\alpha = 1,28$  (für Methan) und von  $\beta = 0,37$  (für Sauerstoff) verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 10-25 dargestellt.





**Abb. 10-25:** Meßreihe 2.1 ( $x(\text{ges})_0$ - $T$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei unterschiedlichen Feedkonzentrationen im Temperaturintervall 425 bis 475 °C;  $X = 1$ ,  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50$  g  $\text{min}^{-1}$ . **Links oben:** Geraden unterschiedlicher Feedkonzentration in der Auftragung  $\ln(k(\text{CH}_4)/k^*)$  gegen  $1/T$ . **Rechts oben:** Bestimmtheitsmaß  $BM$ ,  $\log(A/A^*)$  und  $E_A$  bei den unterschiedlichen Feedkonzentrationen. **Unten:** Auftragung von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  in Abhängigkeit der Feedkonzentration.

Es ist eine Abhängigkeit von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  von der Feedkonzentration feststellbar. Die Werte steigen linear von 387  $\text{kJ mol}^{-1}$  bzw. 31,8 bei Feedkonzentrationen von Methanol und Sauerstoff von je 0,125 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) auf 528  $\text{kJ mol}^{-1}$  bzw. 42,4 bei je 2 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ).

Die beiden Meßreihen, in denen der Stoffmengenanteil eines Reaktanten konstant blieb und der des anderen variiert wurde (Nr. 2.2 ( $x(\text{CH}_4)_0$ - $T$ ) und Nr. 2.3 ( $x(\text{O}_2)_0$ - $T$ )), liefern folgende Erkenntnisse (Anhang 13.4.2 und 13.4.3):

Der Umsatz an Sauerstoff steigt mit steigendem Stöchiometrieverhältnis und steigender Temperatur stark an. Bei einer höheren Temperatur wird ein nahezu vollständiger Umsatz schon bei niedrigeren Stöchiometrieverhältnissen erreicht. Der Umsatz an Methan besitzt ein Maximum bei dem Stöchiometrieverhältnis, bei dem die Steigung des Umsatzverlaufs von Sauerstoff am größten ist. Danach nimmt  $U(\text{CH}_4)$  infolge des fallenden Sauerstoffangebotes stetig ab. Vor allem bei niedrigen Stöchiometrieverhältnissen werden bei einer Temperaturerhöhung größere Umsätze an Methan erhalten.

Die Selektivität von Methanol nimmt tendenziell mit steigendem Stöchiometrieverhältnis und fallender Temperatur zu. Die Selektivitätsverläufe von Formaldehyd werden bei diesen Meßreihen zusätzlich durch die Gesamtfeedkonzentration  $x(\text{ges})_0$  maßgeblich beeinflusst. Bei der Meßreihe, in der mit niedriger Konzentration gestartet wird (Meßreihe Nr. 2.2,  $x(\text{CH}_4)$  und  $x(\text{O}_2)$  je 0,125 %), findet eine Selektivitätsverminderung mit steigendem Stöchiometrieverhältnis statt. Bei der Meßreihe, in der mit hoher Konzentration gestartet wird (Meßreihe Nr. 2.3,  $x(\text{CH}_4)$  und  $x(\text{O}_2)$  je 2 %), führt, sobald ein nahezu vollständiger Sauerstoff Umsatz erreicht wird, eine Erhöhung des Stöchiometrieverhältnisses zu einer Selektivitätssteigerung von Formaldehyd. Eine Temperaturerhöhung führt bei beiden Meßreihen zu einem erheblichen Selektivitätsrückgang. Die Selektivität von CO verläuft invers zum Methanumsatz. Eine Temperaturerhöhung wirkt selektivitätssteigernd. CO ist fast immer das Hauptprodukt. Die Selektivität von  $\text{CO}_2$  verläuft analog zum Methanumsatz. Bei steigender Temperatur und somit höheren Umsätzen wird  $\text{CO}_2$  vermehrt gebildet.

Mit Ausnahme von  $A(\text{HCHO})$  werden dort die höchsten Ausbeuten erhalten, wo der Umsatz an Methan maximal ist. Die höchsten Ausbeuten an Formaldehyd werden vergleichsweise bei niedrigeren Stöchiometrieverhältnissen erzielt.

Die Bedingungen, bei denen maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen bei diesen Meßreihen erhalten werden, sind in den Abbildungen 10-26 und 10-27 dargestellt.

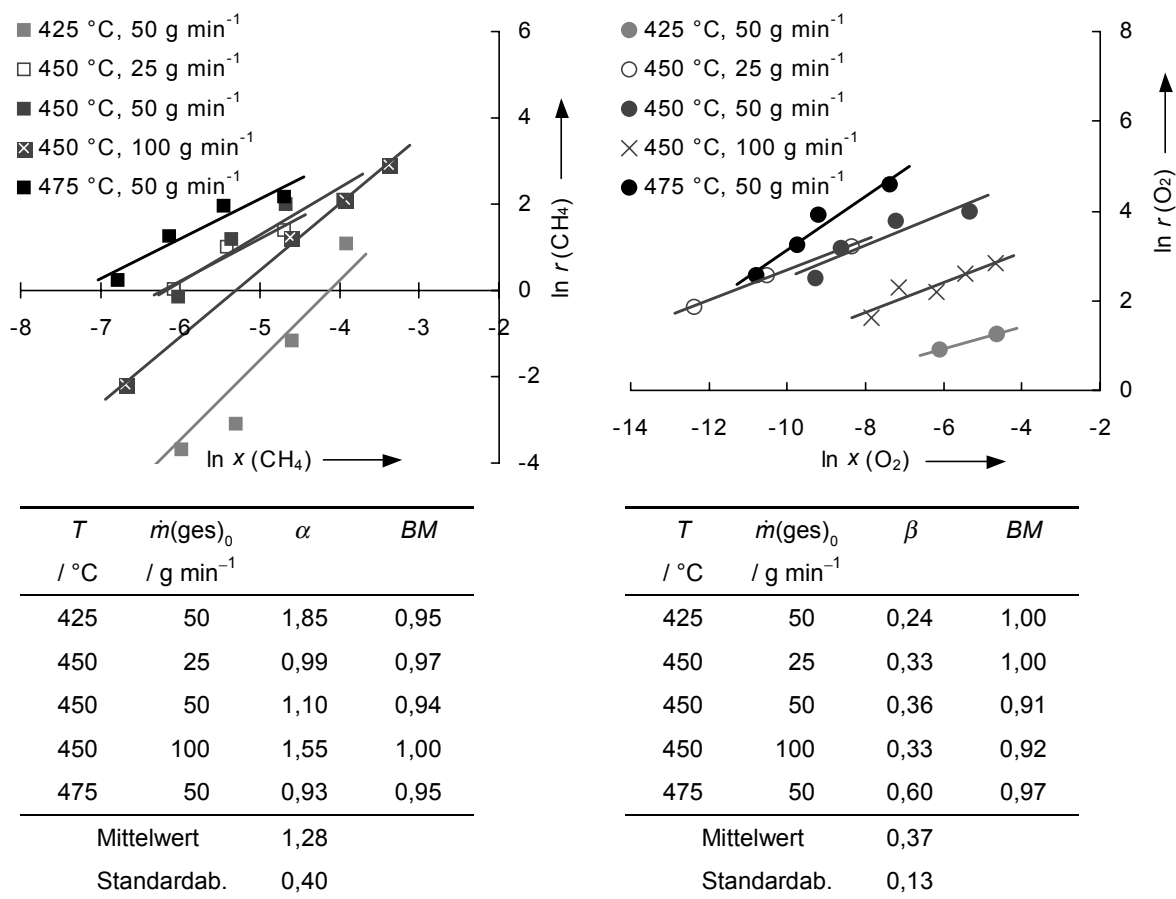
T / °C	475	A(HCHO): 2,0		U(CH <sub>4</sub> ): 14 A(CO): 7,7 A(CO <sub>2</sub> ): 3,8 S(CO <sub>2</sub> ): 27	U(O <sub>2</sub> ): 98*	S(CO): 66	
	450				A(MeOH): 1,0		U(O <sub>2</sub> ): 99*
	425	S(HCHO): 70					S(MeOH): 31
		1	2	4	8	16	32
		x(CH <sub>4</sub> ) <sub>0</sub> / x(O <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>					

**Abb. 10-26:** Meßreihe 2.2 ( $x(\text{CH}_4)_0$ -T): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125 \%$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$ . \*Sauerstoff wird ab einem Stöchiometrieverhältnis von 8 bei 475 °C und 32 bei 450 °C nahezu vollständig umgesetzt.

T / °C	475	A(HCHO): 1,3	U(CH <sub>4</sub> ): 28 S(CO <sub>2</sub> ): 48 A(MeOH): 2,1 A(CO): 11; A(CO <sub>2</sub> ): 14	U(O <sub>2</sub> ): 98*			S(CO): 66
	450						
	425	S(HCHO): 39					S(MeOH): 26
		1	2	4	8	16	32
		x(CH <sub>4</sub> ) <sub>0</sub> / x(O <sub>2</sub> ) <sub>0</sub>					

**Abb. 10-27:** Meßreihe 2.3 ( $x(\text{O}_2)_0$ -T): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $x(\text{CH}_4)_0 = 2 \%$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$ . \*Sauerstoff wird ab einem Stöchiometrieverhältnis von 4 bei 475 °C nahezu vollständig umgesetzt.

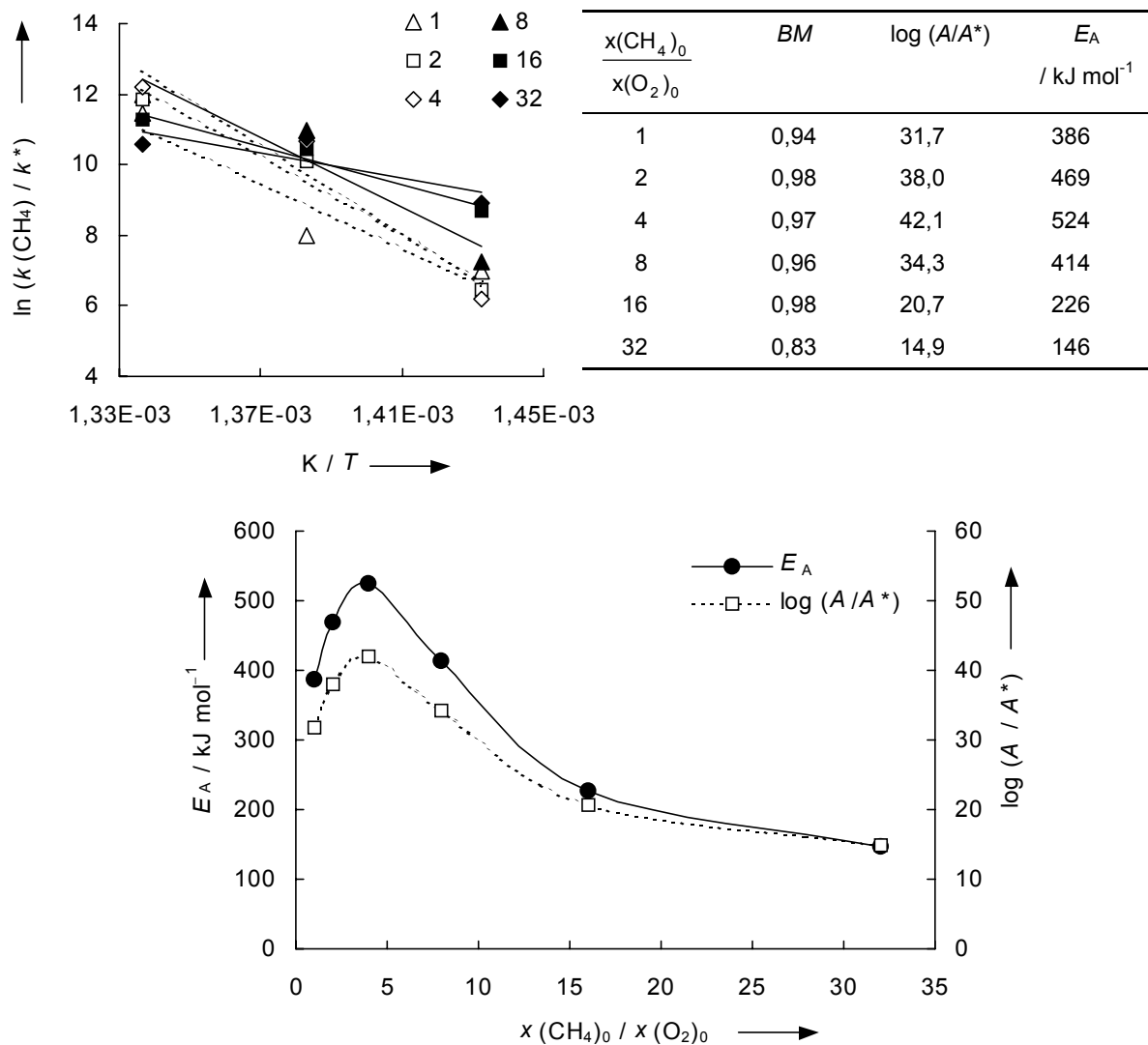
Nach den Gleichungen (9-46) und (9-47) können mit den Ergebnissen aus diesen Meßreihen die partiellen Reaktionsordnungen für Methan und Sauerstoff berechnet werden. Um hierbei eine höhere Genauigkeit zu erhalten, wurden zusätzlich Messungen bei 450 °C und einem Feedmassenstrom von 25 und 100 g min<sup>-1</sup> bei ansonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse beinhaltet Abbildung 10-28.



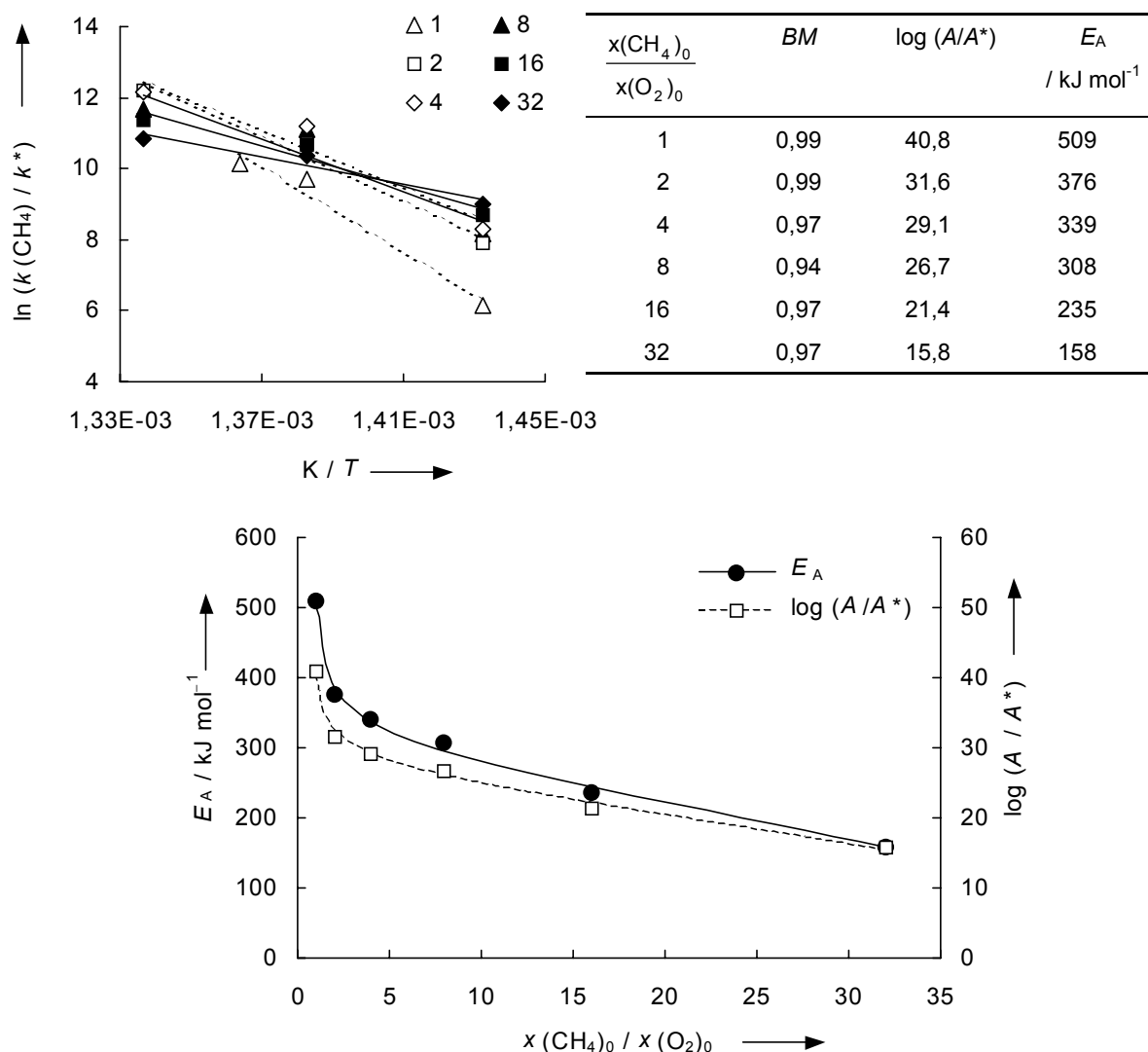
**Abb. 10-28:** Meßreihe 2.2 und 2.3 ( $x(\text{CH}_4)_0$ - $T$  und  $(x(\text{O}_2)_0$ - $T$ ): Ermittlung der partiellen Reaktionsordnungen  $\alpha$  und  $\beta$  bei unterschiedlichen Temperaturen und Feedmassenströmen;  $p = 30$  MPa.  $BM$ : Bestimmtheitsmaß. **Linke Hälfte:** Bestimmung von  $\alpha$  nach Gleichung (9-46). **Rechte Hälfte:** Bestimmung von  $\beta$  nach Gleichung (9-47).

Für die partielle Reaktionsordnung von Methan wird ein Mittelwert von  $\alpha = 1,28 \pm 0,40$  erhalten. Für Sauerstoff ergibt sich ein Mittelwert von  $\beta = 0,37 \pm 0,13$ . Bei drastischen Bedingungen (hohe Temperatur und niedriger Feedmassenstrom) wird tendenziell  $\alpha$  kleiner und  $\beta$  größer. Die Addition der Mittelwerte führt zu einem Wert für die Gesamtreaktionsordnung von 1,65, der gut mit dem aus Meßreihe Nr. 2.1 bestimmten Wert (1,61; s. oben) übereinstimmt.

Da die Stöchiometrieveränderungen jeweils bei drei Temperaturen durchgeführt wurden, können auch hier scheinbare Aktivierungsenergien nach Gleichung (9-50) berechnet werden (mit  $\alpha = 1,28$  und  $\beta = 0,37$ ). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 10-29 und 10-30 dargestellt.



**Abb. 10-29:** Meßreihe 2.2 ( $x(\text{CH}_4)_0$ - $T$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen im Temperaturintervall 425 bis 475 °C;  $X = 1$  bis 32,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125\%$ ,  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50$  g  $\text{min}^{-1}$ . **Links oben:** Geraden unterschiedlicher Feedkonzentration in der Auftragung  $\ln(k(\text{CH}_4)/k^*)$  gegen  $1/T$ . **Rechts oben:** Bestimmtheitsmaß  $BM$ ,  $\log(A/A^*)$  und  $E_A$  bei unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen. **Unten:** Auftragung von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  in Abhängigkeit des Stöchiometrieverhältnisses.



**Abb. 10-30:** Meßreihe 2.3 ( $x(\text{O}_2)_0$ - $T$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen im Temperaturintervall 425 bis 475 °C;  $X = 1$  bis 32,  $\underline{x(\text{CH}_4)_0 = 2\text{ \%}}$ ,  $p = 30\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$ . **Links oben:** Geraden unterschiedlicher Feedkonzentration in der Auftragung  $\ln(k(\text{CH}_4)/k^*)$  gegen  $1/T$ . **Rechts oben:** Bestimmtheitsmaß  $BM$ ,  $\log(A/A^*)$  und  $E_A$  bei unterschiedlichen Stöchiometrieverhältnissen. **Unten:** Auftragung von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  in Abhängigkeit des Stöchiometrieverhältnisses.

Es ist eine Abhängigkeit von  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  vom Stöchiometrieverhältnis zu erkennen. Ausgehend von einer niedrigen Feedkonzentration (Meßreihe 2.2, s. Abb. 10-29) nehmen  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  bis zu einem Stöchiometrieverhältnis von 4 zu. Mit weiter steigendem Stöchiometrieverhältnis fallen die Werte wieder ab. Wird von einer höheren Feedkonzentration ausgegangen (Meßreihe 2.3, s. Abb. 10-30), so wird kein Maximum erreicht, sondern  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  nehmen mit steigendem Stöchiometrieverhältnis, d. h. mit geringerem Sauerstoffangebot, stetig ab.

### 10.3.2.2 Temperaturvariationen

Die erhaltenen Ergebnisse der Meßreihen in denen primär die Temperatur variiert wurde (Nr. 2.4 ( $T-\dot{m}(\text{ges})_0$ ) und Nr. 2.5 ( $T-\tau$ )) sind in den Anhängen 13.4.4 und 13.4.5 tabellarisch und grafisch dargestellt. Es ergibt sich daraus folgendes:

Die Umsätze  $U(\text{O}_2)$  und  $U(\text{CH}_4)$  lassen sich erwartungsgemäß durch eine Temperatur- und Verweilzeiterhöhung bzw. eine Verringerung des Feedmassenstroms erhöhen. Im allgemeinen findet bei den durchgeführten Meßreihen ein deutlicher Beginn der Reaktion erst ab einer Temperatur von 425 °C statt. Bei der geringsten Feedmassenstrom-Einstellung von  $25 \text{ g min}^{-1}$  macht sich bei 375 °C die lange Verweilzeit von ca. 21 s bemerkbar, so daß hohe Umsätze erhalten werden. Bei 400 °C beträgt die Verweilzeit nur knapp 14 s, die Umsätze sind hier geringer. Mit weiterer Temperaturerhöhung tritt der Verweilzeiteinfluß immer mehr in den Hintergrund und die Umsätze steigen wieder, obwohl die Verweilzeit weiter abfällt (bei 500 °C beträgt sie nur etwas mehr als 4 s).

Die Selektivitäten  $S(\text{MeOH})$  und  $S(\text{HCHO})$  liegen bei niedrigen Temperaturen auf einem hohen Niveau und nehmen mit Beginn des deutlichen Einsetzens der Reaktion ab. Eine geringe Verweilzeit bzw. ein höherer Feedmassenstrom führen zu einer deutlichen Steigerung der Formaldehydselektivität. Methanol wird beim mittleren Feedmassenstrom von  $50 \text{ g min}^{-1}$  und Temperaturen bis 410 °C als Hauptprodukt der Reaktion gebildet. Mit steigender Temperatur steigt die Selektivität von CO. Kohlenmonoxid liegt nach dem deutlichen Einsetzen der Reaktion als Hauptprodukt vor.  $\text{CO}_2$  wird aufgrund des Unterschusses an Sauerstoff ( $X = 16$ ) nur wenig gebildet. Das Selektivitätsspektrum verschiebt sich bei Erhöhung der Verweilzeit oder einer Verringerung des Feedmassenstroms zugunsten der Totaloxidaionsprodukte CO und  $\text{CO}_2$ .

Die Ausbeuteverläufe aller Produkte werden stark vom Umsatz an Methan geprägt. Für die Ausbeuten  $A(\text{MeOH})$ ,  $A(\text{HCHO})$  und  $A(\text{CO}_2)$  werden Maxima in der Temperaturvariation erhalten. Diese verschieben sich mit steigendem Feedmassenstrom bzw. fallender Verweilzeit zu höheren Temperaturen.

Maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen werden in diesen Meßreihen bei den Bedingungen erhalten, die in den Abbildungen 10-31 und 10-32 dargestellt sind.

$\dot{m}(\text{ges})_0$ / g min <sup>-1</sup>	100	S(HCHO): 66			A(HCHO): 0,8	$U(\text{O}_2)$ : 99*	
	50	S(MeOH): 59			$U(\text{O}_2)$ : 99*	S(CO): 71 A(CO): 3,3	
	25	S(CO <sub>2</sub> ): 18	A(MeOH): 0,9	$U(\text{O}_2)$ : 99*	$U(\text{CH}_4)$ : 4,9 A(CO <sub>2</sub> ): 0,8		
		375	400	425	450	475	500
		$T / ^\circ\text{C}$					

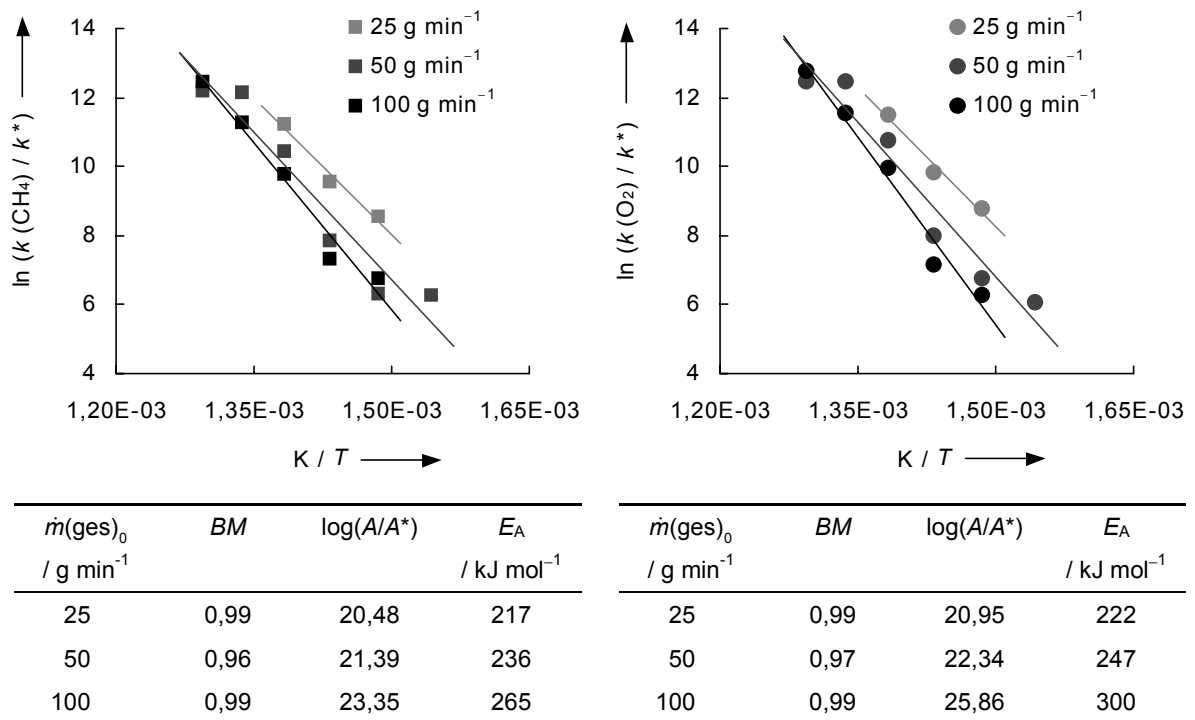
**Abb. 10-31:** Meßreihe 2.4 ( $T$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $p = 30$  MPa,  $x(\text{CH}_4)_0 = 2$  %,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125$  %. \*Sauerstoff wird bei  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25$  g min<sup>-1</sup> ab 450 °C, bei  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50$  g min<sup>-1</sup> ab 475 °C und bei  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100$  g min<sup>-1</sup> bei 500 °C nahezu vollständig umgesetzt.

$\tau$ / s	6	S(MeOH): 24			U(O <sub>2</sub> ): 99*	U(CH <sub>4</sub> ): 4,8 S(CO <sub>2</sub> ): 17 A(CO <sub>2</sub> ): 0,8	S(CO): 71 A(CO): 3,4
	3	S(HCHO): 37			A(MeOH): 0,8 A(HCHO): 0,7	U(O <sub>2</sub> ): 99*	
		375	400	425	450	475	500
		T / °C					

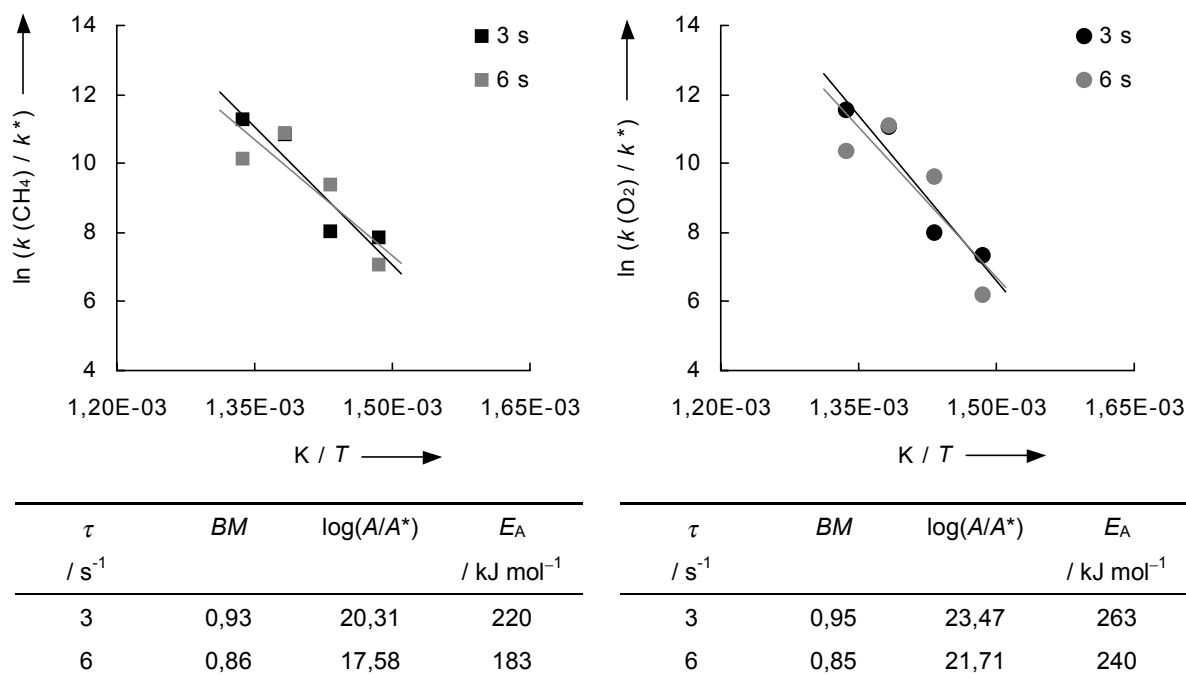
**Abb. 10-32:** Meßreihe 2.5 ( $T$ - $\tau$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $p = 30$  MPa,  $x(\text{CH}_4)_0 = 2$  %,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125$  %. \*Sauerstoff wird bei  $\tau = 3$  s ab 475 °C und bei  $\tau = 6$  s ab 450 °C nahezu vollständig umgesetzt.



Die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien nach Gleichung (9-50) (mit  $\alpha = 1,28$  und  $\beta = 0,37$ ) liefert die in den Abbildungen 10-33 und 10-34 dargestellten Ergebnisse.



**Abb. 10-33:** Meßreihe 2.4 ( $T$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei unterschiedlichen Feedmassenströmen im Temperaturintervall 375 bis 500 °C;  $X = 16$ ,  $x(\text{CH}_4)_0 = 2\%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125\%$  und  $p = 30$  MPa.  $BM$ : Bestimmtheitsmaß. **Linke Hälfte:** Bestimmung von  $E_A$  auf Basis von  $k(\text{CH}_4)$ . **Rechte Hälfte:** Bestimmung von  $E_A$  auf Basis von  $k(\text{O}_2)$ .



**Abb. 10-34:** Meßreihe 2.5 ( $T$ - $\tau$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei unterschiedlichen Verweilzeiten im Temperaturintervall 375 bis 500 °C;  $X = 16$ ,  $x(\text{CH}_4)_0 = 2\%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125\%$  und  $p = 30$  MPa. **BM:** Bestimmtheitsmaß. **Linke Hälfte:** Bestimmung von  $E_A$  auf Basis von  $k(\text{CH}_4)$ . **Rechte Hälfte:** Bestimmung von  $E_A$  auf Basis von  $k(\text{O}_2)$ .

Mit steigendem Feedmassenstrom bzw. fallender Verweilzeit nimmt  $E_A$  zu. Werte, die mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Sauerstoff errechnet wurden, sind höher als die entsprechenden Werte, die auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Methan bestimmt wurden.

### 10.3.2.3 Druckvariationen

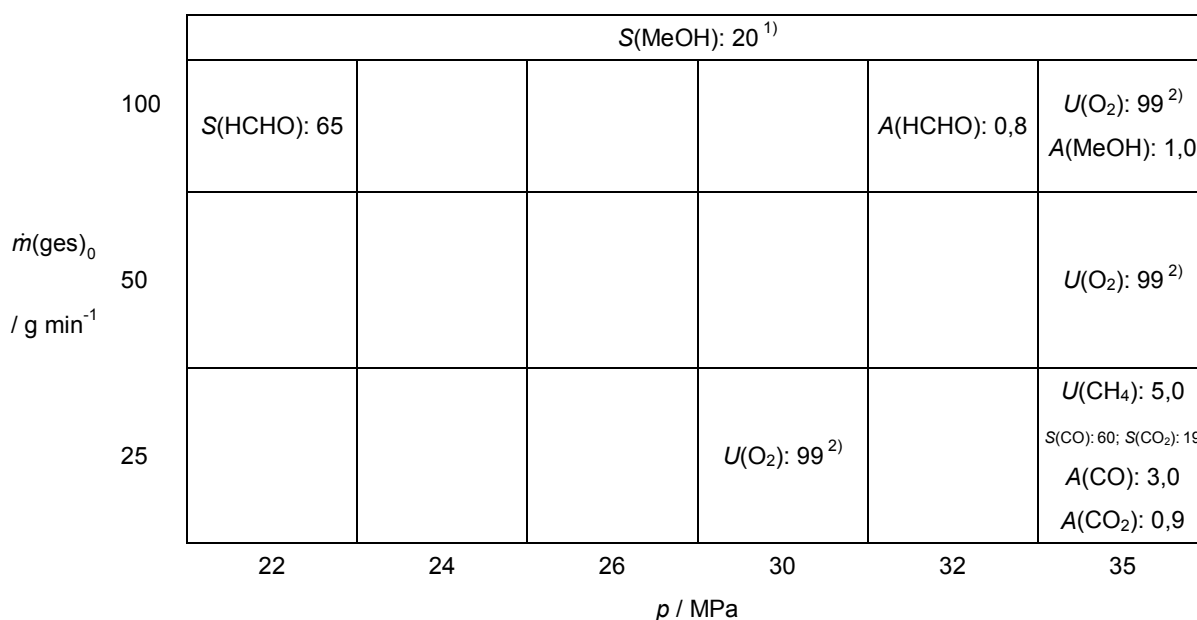
Die erhaltenen Ergebnisse der Meßreihen in denen primär der Druck variiert wurde (Nr. 2.6 ( $p$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ) und Nr. 2.7 ( $p$ - $\tau$ )) sind in den Anhängen 13.4.6 und 13.4.7 tabellarisch und grafisch dargestellt. Folgende Erkenntnisse werden aus ihnen erhalten:

Insbesondere bei geringen Verweilzeiten bzw. hohen Feedmassenströmen lassen sich die Umsätze durch eine Druckerhöhung stark steigern. Der Umsatz an Sauerstoff erreicht dabei bis 100 %, der von Methan bis zu 5 %. Ein fallender Feedmassenstrom bzw. eine steigende Verweilzeit führen auch bei diesen Meßreihen erwartungsgemäß zu höheren Umsätzen.

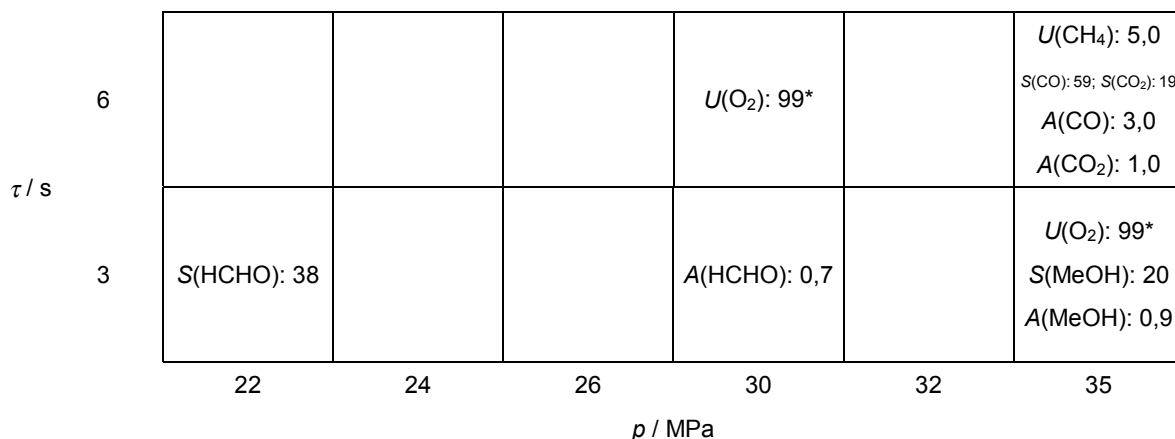
Während die Selektivität von Methanol durch eine Druckänderung nahezu unbeeinflussbar ist, werden hierbei die Selektivitäten von CO und CO<sub>2</sub> gesteigert und die von Formaldehyd verringert. Niedrige Verweilzeiten bzw. hohe Feedmassenströme verschieben das Selektivitätsspektrum zugunsten der Partialoxidaionsprodukte Methanol und Formaldehyd. Nachdem der Sauerstoffumsatz 100 % erreicht hat, bewegen sich die Selektivitäten sämtlicher Substanzen bei weiterer Druckerhöhung auf konstante Niveaus zu.

Die Ausbeuteverläufe aller Produkte werden auch hier stark vom Umsatz an Methan geprägt. Für die Ausbeuten an Formaldehyd wird bei der Druckvariation in beiden Meßreihen ein Maximum erhalten. Dieses verschiebt sich mit steigendem Feedmassenstrom bzw. fallender Verweilzeit zu höheren Drücken. Die Ausbeuten der anderen Substanzen lassen sich mehr oder weniger stark durch eine Druckerhöhung vergrößern.

Maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen werden in diesen Meßreihen bei den Bedingungen erhalten, die in den Abbildungen 10-35 und 10-36 dargestellt sind.

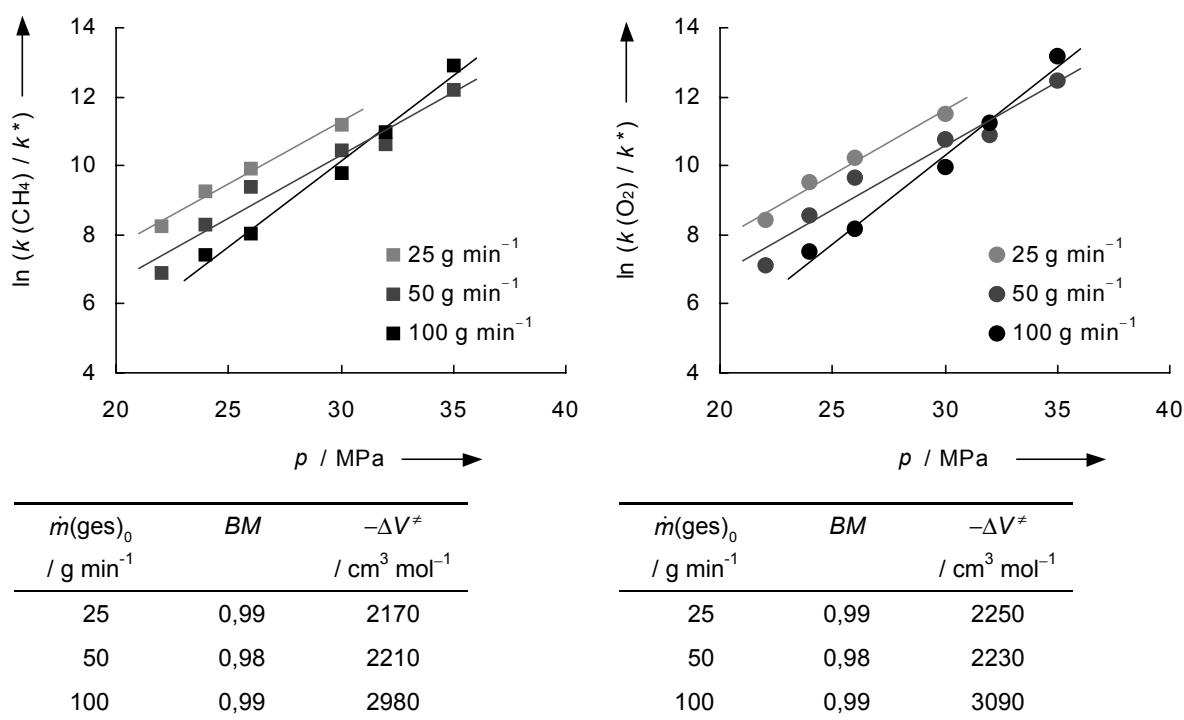


**Abb. 10-35:** Meßreihe 2.6 ( $p$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $T = 450$  °C,  $x(\text{CH}_4)_0 = 2$  %,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125$  %. 1)  $S(\text{MeOH})$  bleibt über den gesamten Druckbereich etwa konstant. 2) Sauerstoff wird bei  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25$  g min<sup>-1</sup> ab 30 MPa und bei  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50$  und 100 g min<sup>-1</sup> bei 35 MPa nahezu vollständig umgesetzt.



**Abb. 10-36:** Meßreihe 2.7 ( $p$ - $\tau$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die einzelnen Substanzen in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $x(CH_4)_0 = 2\%$ ,  $x(O_2)_0 = 0,125\%$ . \*Sauerstoff wird bei  $\tau = 3\text{ s}$  bei 35 MPa und bei  $\tau = 6\text{ s}$  ab 30 MPa nahezu vollständig umgesetzt.

Die Bestimmung der Aktivierungsvolumina nach Gleichung (9-51) (mit  $\alpha = 1,28$  und  $\beta = 0,37$ ) liefert die in den Abbildungen 10-37 und 10-38 dargestellten Ergebnisse.



**Abb. 10-37:** Meßreihe 2.6 ( $p$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Bestimmung des Aktivierungsvolumens  $\Delta V^\ddagger$  bei unterschiedlichen Feedmassenströmen im Druckintervall 22 bis 35 MPa;  $X = 16$ ,  $x(CH_4)_0 = 2\%$ ,  $x(O_2)_0 = 0,125\%$  und  $T = 450^\circ\text{C}$ . BM: Bestimmtheitsmaß. **Linke Hälfte:** Bestimmung von  $\Delta V^\ddagger$  über  $k(CH_4)$ . **Rechte Hälfte:** Bestimmung von  $\Delta V^\ddagger$  über  $k(O_2)$ .

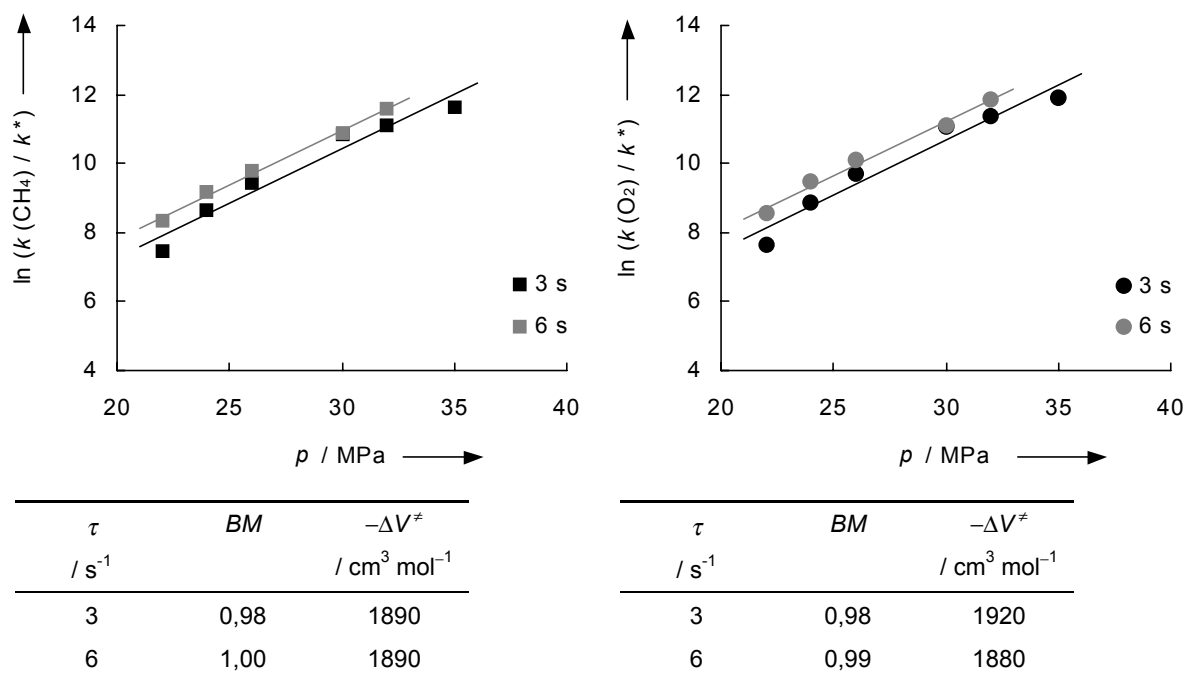


Abb. 10-38: Meßreihe 2.7 ( $p$ - $\tau$ ): Bestimmung des Aktivierungsvolumens  $\Delta V^\ddagger$  bei unterschiedlichen Verweilzeiten im Druckintervall 22 bis 35 MPa;  $X = 16$ ,  $x(\text{CH}_4)_0 = 2 \%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125 \%$  und  $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ . BM: Bestimmtheitsmaß. **Linke Hälfte:** Bestimmung von  $\Delta V^\ddagger$  über  $k(\text{CH}_4)$ . **Rechte Hälfte:** Bestimmung von  $\Delta V^\ddagger$  über  $k(\text{O}_2)$ .

Für  $\Delta V^\ddagger$  werden Betragswerte zwischen 1890 und 3090 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> erhalten. Mit steigendem Feedmassenstrom bzw. fallender Verweilzeit nimmt der Betrag von  $\Delta V^\ddagger$  tendenziell zu. Werte, die auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Sauerstoff berechnet wurden, sind meistens höher als die entsprechenden Werte, die mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Methan bestimmt wurden.

### 10.3.3 Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser mit Heterogenkatalysatoren

Die Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser unter dem Einfluß von Heterogenkatalysatoren wurde mit einem Versuchsprogramm (s. Abb. 10-39) untersucht, das für jeden eingesetzten Katalysator 11 h lang dauerte. Das Programm beinhaltet vier Parametervariationen. Zunächst erfolgten Probenahmen bei fünf unterschiedlichen Temperaturen (375, 400, 425, 450 und 475 °C), dann bei vier Drücken (22, 24, 26 und 35 MPa), anschließend bei zwei Massenströmen (100 und 25 g min<sup>-1</sup>) und schließlich bei zwei Stöchiometrieverhältnissen (2 und 32, wobei der Stoffmengenanteil von Methan im Feed  $x(\text{CH}_4)_0 = 2\%$  betrug). Die jeweiligen anderen Parameter wurden auf folgende konstante Werte eingestellt:  $T = 450\text{ °C}$ ,  $p = 30\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  und Stöchiometrieverhältnis  $X = 16$  (bei einem Stoffmengenanteil von Methan im Feed von  $x(\text{CH}_4)_0 = 2\%$ ).

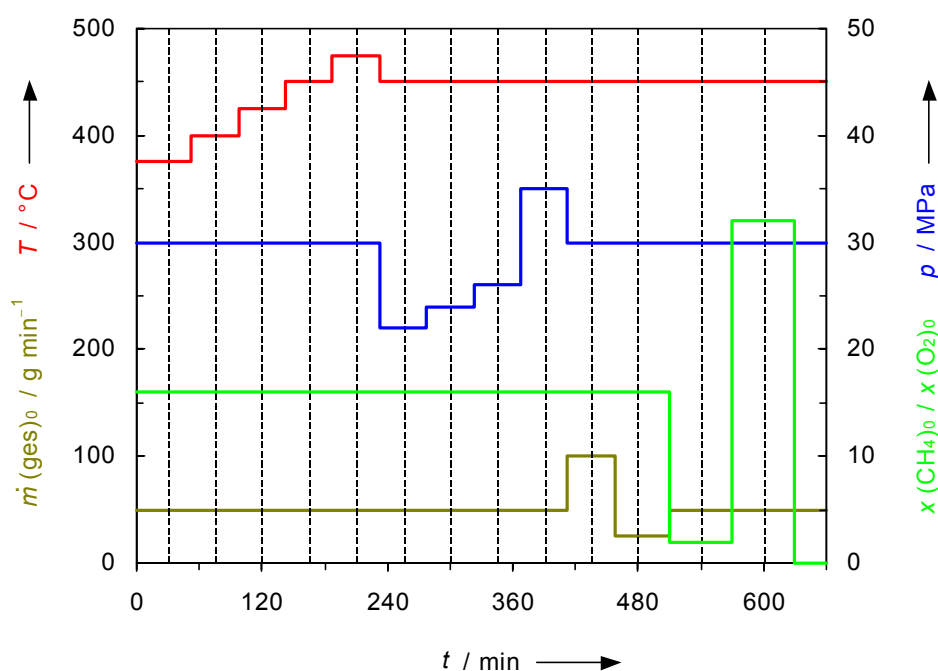


Abb. 10-39: Versuchsprogramm bei der heterogen katalysierten Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser. Die vertikal verlaufenden unterbrochenen Linien deuten den Beginn der jeweiligen Probenahme an. Weitere Erläuterungen s. Text.

Bei der vierten Meßpunkteinstellung waren die Daten der vier einzustellenden Parameter mit den konstanten Werten identisch, so daß die Ergebnisse dieser Einstellung in die anderen Variationen integriert werden konnten. Nach der letzten Meßpunkteinstellung wurde die Anlage mit der in Kapitel 7.1.5 geschilderten Weise abgefahren. Die eingesetzten Katalysatoren sind in Abbildung 10-40 aufgeführt. Das Versuchsprogramm wurde für Vergleichszwecke auch ohne Heterogenkatalysator vollzogen.

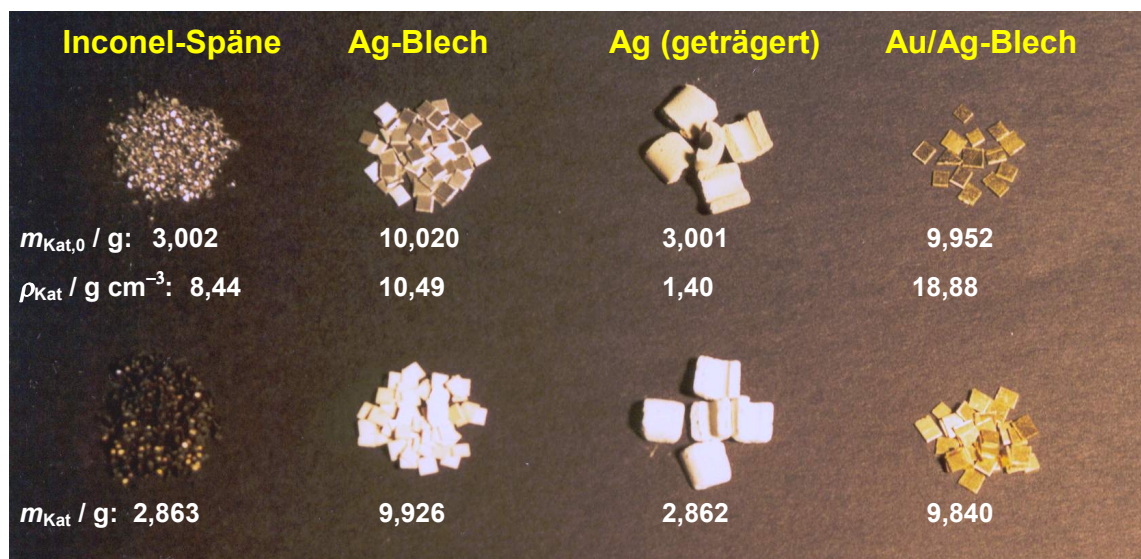


Abb. 10-40: Abbildungen der eingesetzten Katalysatoren bei der heterogen katalysierten Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser jeweils vor (oben) und nach (unten) dem Versuchsprogramm.

Als Produkte konnten hier ebenfalls Methanol, Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid quantitativ bestimmt werden. Zusätzlich konnte qualitativ in Spuren Ameisensäure detektiert werden.

Die Ergebnisse sind im Anhang 13.4.8 tabellarisch und grafisch dargestellt. Die erhaltenen Umsätze, Selektivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten können hinsichtlich Temperatur-, Druck-, Feedmassenstrom/Verweilzeit-Variation, Änderung des Stöchiometrieverhältnisses und der eingesetzten Katalysatoren verglichen werden.

Der Umsatz an Sauerstoff wird durch eine Erhöhung der Temperatur, des Drucks, der Verweilzeit und des Stöchiometrieverhältnisses sowie durch eine Verringerung des Feedmassenstroms gefördert. Weiterhin läßt sich der Sauerstoffumsatz durch die verwendeten Katalysatoren in folgender Reihe steigern: Ag-Blech < Inconel < Au/Ag-Blech < Ag (geträgert)  $\approx$  ohne Heterogenkatalysator. Mit dem geträgerten Ag-Katalysator und ohne Heterogenkatalysator wird bei den einzelnen Parametervariationen jeweils ein nahezu vollständiger Sauerstoffumsatz erreicht.

Der Verlauf des Umsatzes von Methan sowie die Einflüsse, die die Parameter (mit Ausnahme des Stöchiometrieverhältnisses) auf den Verlauf besitzen, sind analog zum Sauerstoffumsatz. Ein höheres Stöchiometrieverhältnis (das Sauerstoffangebot nimmt ab) führt erwartungsgemäß zu einem Rückgang des Methanumsatzes. Der maximal mögliche Methanumsatz ist durch den Stoffmengenanteil von Sauerstoff im Feed begrenzt. Bei einer Annahme, daß ausschließlich eine selektive Reaktion zu Methanol abliefe (es wird nur ein Sauerstoffatom benötigt) wären bei den eingestellten Stöchiometrieverhältnissen von 2, 16 und 32 maximale Methanumsätze von 100, 12,5 bzw. 6,25 % möglich. Tatsächlich werden maximal 11; 4,4 und 2,5 % erzielt (Daten bei 450 °C, 30 MPa und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$ ; 4,4 % werden bei Verwendung des geträgerten Ag-Katalysators erhalten; die anderen bei Messungen ohne Heterogenkatalysator). Es finden vor allem beim niedrigsten Stöchiometrieverhältnis vermehrt Reaktionen zu den Totaloxidaionsprodukten statt. Der Umsatz an Methan steigt in der Reihe: Ag-Blech < Inconel < Au/Ag-Blech < ohne Heterogenkatalysator  $\approx$  Ag (geträgert).

Die Selektivitäten der Partialoxidaionsprodukte Methanol und Formaldehyd werden im Allgemeinen durch milde Reaktionsbedingungen (niedrige Temperatur, niedriger Druck, kurze Verweilzeit bzw. hoher Feedmassenstrom sowie ein hohes Stöchiometrieverhältnis) gesteigert, wohingegen  $S(\text{CO})$  und  $S(\text{CO}_2)$  durch drastische Reaktionsbedingungen gefördert werden. Die Selektivitäten der einzelnen Stoffe sind bei milden Bedingungen durch die verwendeten Katalysatoren beeinflussbar. Werden die Bedingungen drastischer, so werden die Selektivitätsunterschiede immer geringer. Der Au/Ag-Blech-Katalysators erbringt keine



deutlichen Änderungen der Selektivitätsverläufe sämtlicher Produkte im Vergleich zur Reaktion ohne Heterogenkatalysator.

Eine Steigerung der Methanolselektivität ist bei moderaten Parametereinstellungen durch Einsatz des Ag-Blech-Katalysators und der Inconelspäne möglich. Es können hierbei Werte zwischen 50 und 70 % erreicht werden (bei  $T = 375...425\text{ °C}$ ,  $p = 22...26\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$ ). Die Verwendung des geträgerten Ag-Katalysators führt hingegen nur zu sehr niedrigen Methanolselektivitäten.

Die Selektivität von Formaldehyd ist bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator und bei Einsatz des Au/Ag-Blech-Katalysators am größten. Hierbei werden Höchstwerte zwischen 35 und 60 % erhalten (ebenfalls bei  $T = 375...425\text{ °C}$ ,  $p = 22...26\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$ ). Auch mit Inconel-Spänen als Katalysatormaterial werden Werte bis zu 40 % erzielt. Die Verwendung der Katalysatoren Ag (geträgert) und vor allem das Ag-Blech führen zu einer Verminderung von  $S(\text{HCHO})$ .

Auch bei den Selektivitätsverläufen von CO erbringt die Reaktion ohne Heterogenkatalysator und mit dem Au/Ag-Blech-Katalysator höhere Werte als bei Verwendung der anderen Katalysatoren. Bei  $T = 450...475\text{ °C}$ ,  $p = 26...35\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25...50\text{ g min}^{-1}$  werden Selektivitäten um 60 % erreicht. Das Stöchiometrieverhältnis hat hierbei nur einen geringen Einfluß. Während der Einsatz der Katalysatoren Inconel-Späne und Ag (geträgert) nur zu einem geringen Selektivitätsverlust führt, findet bei Verwendung des Ag-Blechkatalysators ein deutlicher Rückgang der Selektivität von CO statt.

Die Selektivität von  $\text{CO}_2$  ist hingegen durch Einsatz des Ag-Blech-Katalysators und auch des geträgerten Ag-Katalysators steigerbar. Mit ersterem Katalysator werden bei drastischen Bedingungen Maximalwerte bis zu 50 % erreicht. Interessanterweise findet beim Einsatz des geträgerten Ag-Katalysators eine Selektivitätsrückgang mit steigender Temperatur statt. Bei der niedrigsten Temperatureinstellung von  $375\text{ °C}$  wird hier ein Spitzenwert von  $S(\text{CO}_2) = 80\text{ %}$  erzielt ( $p = 30\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$ ). Die Inconel-Späne erbringen im Vergleich zu der Reaktion ohne Heterogenkatalysator und unter Verwendung des Au/Ag-Blech-Katalysators einen leichten Rückgang der  $\text{CO}_2$ -Selektivität.

Die für die untersuchten Systeme erstellten Selektivität-Umsatz-Diagramme sind in Abbildung 10-41 zu sehen.

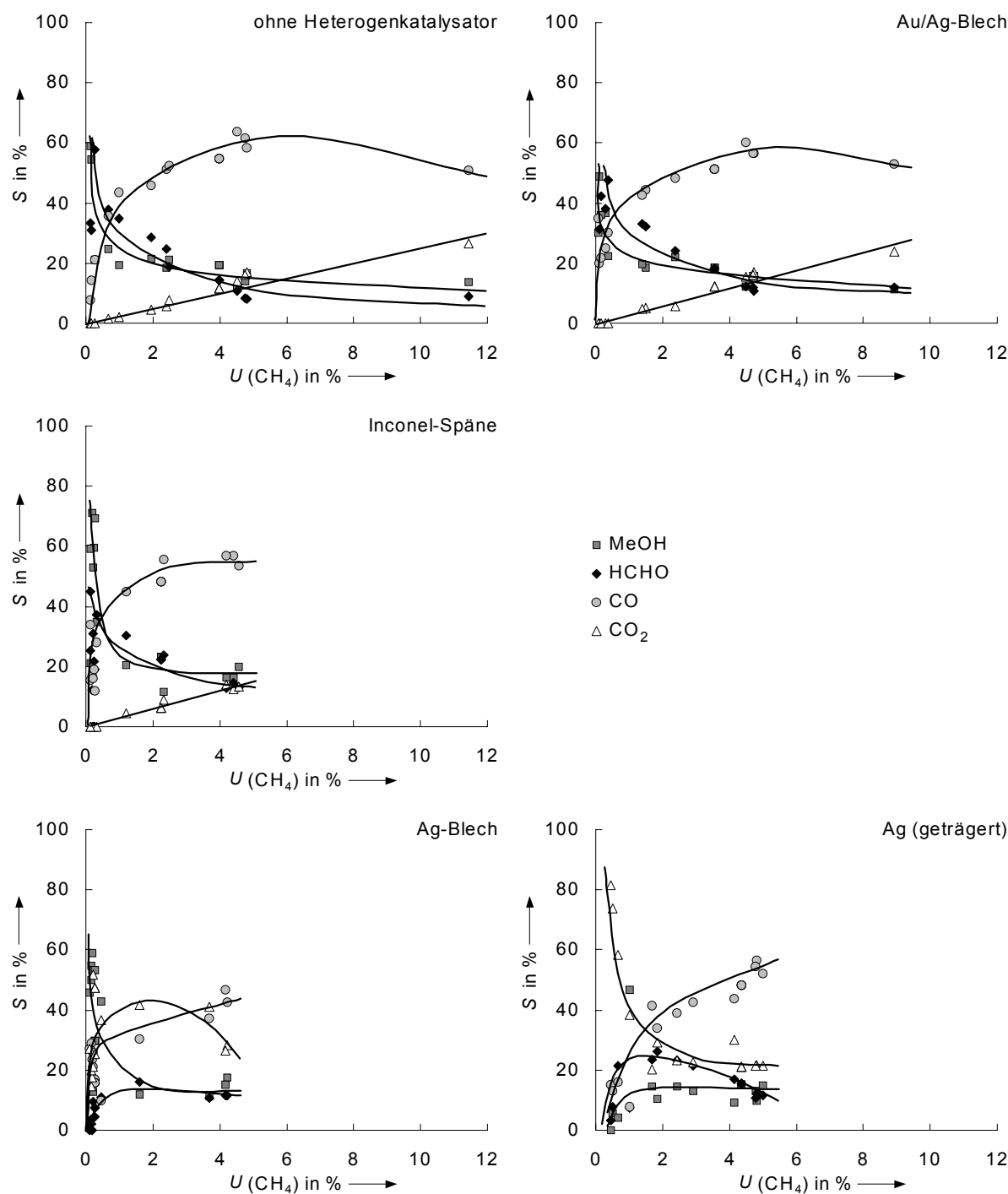


Abb. 10-41: Selektivität-Umsatz-Diagramme der untersuchten Systeme im Parameterraum:  $T = 375 \dots 475 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $p = 22 \dots 35 \text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 25 \dots 100 \text{ g min}^{-1}$  und  $X = 2 \dots 32$  ( $x(\text{CH}_4)_0 = 2 \text{ \%}$ ).

Die  $S$ - $U$ -Diagramme bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator und bei Verwendung von Au/Ag-Blech sowie Inconel-Spänen als Katalysator sind sehr ähnlich. Hier nimmt die

Selektivität von CO mit steigendem Umsatz rasch bis zum Erreichen eines Maximums, das zwischen  $U(\text{CH}_4) = 4$  bis 8 % liegt, zu. Die Selektivität von  $\text{CO}_2$  nimmt linear mit steigendem Umsatz zu. Selektivitäten der Partialoxidaionsprodukte Methanol und Formaldehyd  $\geq 30$  % werden nur bei geringsten Umsätzen ( $\leq 1$  %) erzielt.  $S(\text{MeOH})$  fällt mit steigendem Umsatz rascher als  $S(\text{HCHO})$  auf Werte zwischen 15 und 20 % ab.

Auch bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators entspricht der Verlauf von  $S(\text{MeOH})$  und  $S(\text{CO})$  dem der oben erwähnten Systeme. Hier findet allerdings mit steigendem Umsatz schon rasch eine Favorisierung des Totaloxidaionsprodukts  $\text{CO}_2$  statt, welches im Umsatzbereich zwischen 1 und 3 % maximale Selektivität erreicht. Die Selektivität von HCHO ist hier interessanterweise bei Umsätzen  $< 1$  % sehr niedrig und nimmt mit steigendem Umsatz auf einen Wert von 15 % zu.

Bei Verwendung des geträgerten Ag-Katalysators ist die Begünstigung der Totaloxidaion noch deutlicher sichtbar. Schon bei sehr niedrigen Umsätzen wird  $\text{CO}_2$  als Hauptprodukt gebildet. Entgegen der Erwartung nimmt  $S(\text{CO}_2)$  dann aber mit steigendem Umsatz stetig ab. Die Selektivitäten der anderen Substanzen nehmen hier mit steigendem Umsatz zu.  $S(\text{HCHO})$  erreicht hierbei ein Maximum,  $S(\text{MeOH})$  einen etwa konstant bleibenden Wert.

Die Raum-Zeit-Ausbeuten hängen in erster Linie von den Methanumsätzen ab. Bei den Parametereinstellungen, bei denen hohe Umsätze erhalten werden, sind auch die Raum-Zeit-Ausbeuten hoch. Für  $RZA(\text{MeOH})$  und  $RZA(\text{HCHO})$  werden bei der Temperatur- oder Druckvariation bei Einsatz des geträgerten Ag-Katalysators, des Au/Ag-Blech-Katalysators und bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator maximale Werte bei 450 °C bzw. zwischen 30 und 35 MPa erhalten. Bei Verwendung der Inconel-Späne und des Ag-Blech-Katalysators nehmen diese Raum-Zeit-Ausbeuten hingegen stetig zu. Maxima werden hier voraussichtlich bei noch höheren Temperaturen und Drücken erreicht. Die Raum-Zeit-Ausbeuten  $RZA(\text{CO})$  und  $RZA(\text{CO}_2)$  nehmen bei allen eingesetzten Katalysatoren und bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator mit steigender Temperatur oder steigendem Druck stetig zu.

Bei der Variation des Feedmassenstroms werden für  $RZA(\text{MeOH})$ ,  $RZA(\text{HCHO})$  und  $RZA(\text{CO})$  im Falle des geträgerten Ag-Katalysators, des Au/Ag-Blech-Katalysators und bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator bei  $100 \text{ g min}^{-1}$  (dies entspricht einer Verweilzeit von ca. 1,4 s) die höchsten Werte erzielt. Bei Verwendung der Inconel-Späne und des Ag-

Blech-Katalysators sind hingegen beim niedrigsten Feedmassenstroms ( $25 \text{ g min}^{-1}$ , entspricht einer Verweilzeit von ca. 5,4 s) diese Raum-Zeit-Ausbeuten am größten. Auch für  $RZA(\text{CO}_2)$  werden beim niedrigsten Feedmassenstrom mit Ausnahme bei Verwendung des geträgerten Ag-Katalysators die höchsten Werte erreicht. Bei der Variation des Stöchiometrieverhältnisses findet man im Allgemeinen bei  $X = 2$  (niedrigstes Verhältnis) die höchsten Raum-Zeit-Ausbeuten.

Tendenziell können die Katalysatoren nach steigenden Raum-Zeit-Ausbeuten folgendermaßen aufgereiht werden:

$RZA(\text{MeOH})$ : Ag-Blech < Inconel-Späne < Au/Ag-Blech < Ag (geträgert)  $\approx$  ohne Het.-Kat.

$RZA(\text{HCHO})$ : Ag-Blech < Inconel-Späne < ohne Het.-Kat.  $\approx$  Au/Ag-Blech < Ag (geträgert)

$RZA(\text{CO})$ : Ag-Blech < Inconel-Späne < Au/Ag-Blech  $\approx$  Ag (geträgert)  $\approx$  ohne Het.-Kat.

$RZA(\text{CO}_2)$ : Inconel-Späne < Au/Ag-Blech  $\approx$  ohne Het.-Kat. < Ag-Blech < Ag (geträgert)

Die maximal erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten beinhaltet Tabelle 10-10. Bei Verwendung des Au/Ag-Blech-Katalysators und der Reaktion ohne Heterogenkatalysator werden Maximalwerte bis auf eine Ausnahme bei der höchsten Temperatureinstellung erzielt; bei Verwendung der anderen Katalysatoren im Allgemeinen bei der höchsten Druckeinstellung oder beim niedrigsten Stöchiometrieverhältnis.

**Tabelle 10-10: Maximal erzielte Raum-Zeit-Ausbeuten in  $\text{mol h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ .**

Produkt	ohne Het.-Kat.	Au/Ag-Blech	Inconel-Späne	Ag-Blech	Ag (geträgert)
MeOH	<b>3,2<sup>1)</sup></b>	2,2 <sup>1)</sup>	1,9 <sup>2)</sup>	1,6 <sup>2)</sup>	1,8 <sup>2)</sup>
HCHO	2,3 <sup>3)</sup>	2,3 <sup>1)</sup>	1,4 <sup>4)</sup>	1,1 <sup>2)</sup>	<b>2,7<sup>3)</sup></b>
CO	<b>12,0<sup>1)</sup></b>	10,1 <sup>1)</sup>	5,3 <sup>4)</sup>	4,0 <sup>2)</sup>	6,5 <sup>4)</sup>
CO <sub>2</sub>	<b>6,3<sup>1)</sup></b>	4,6 <sup>1)</sup>	1,3 <sup>2)</sup>	3,3 <sup>4)</sup>	3,0 <sup>1)</sup>

1) bei:  $T = 475 \text{ °C}$ ,  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$ ,

2) bei:  $T = 450 \text{ °C}$ ,  $p = 35 \text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$ ,

3) bei:  $T = 450 \text{ °C}$ ,  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100 \text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$ ,

4) bei:  $T = 450 \text{ °C}$ ,  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$  und  $X = 2$ .

Die Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung von Sauerstoff nach Gleichung (9-47) konnte mit Hilfe der Stöchiometrievaryation, die das Versuchsprogramm beinhaltet, für jeden eingesetzten Katalysator berechnet werden. Es ergibt sich hierbei ein Mittelwert von  $\beta = 0,37 \pm 0,10$ , der mit dem in Kapitel 10.3.2.1 bestimmten Wert für die Reaktion ohne Heterogenkatalysator übereinstimmt. Da sich  $\beta$  somit bei Verwendung der Heterogenkatalysatoren nicht ändert, ist auch eine Änderung der partiellen Reaktionsordnung von Methan unwahrscheinlich. Für die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina wird für  $\alpha$  der in Kapitel 10.3.2.1 bestimmte Wert  $\alpha = 1,28$  verwendet.

Mit der Temperaturvariation, die in dem verwendeten Versuchsprogramm enthalten ist, können nach Gleichung (9-50) scheinbare Aktivierungsenergien berechnet werden. Die Ergebnisse beinhaltet Tabelle 10-11.

**Tabelle 10-11: Scheinbare Aktivierungsenergien im Temperaturintervall 375 bis 475 °C;  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$  ( $x(\text{CH}_4)_0 = 2 \text{ \%, } x(\text{O}_2)_0 = 0,125 \text{ \%$ ).**

	ohne Het.-Kat.	Au/Ag-Blech	Inconel-Späne	Ag-Blech	Ag (geträgert)
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	254	244	171	168	222
	258	302	229	184	255
$BM$	0,97	0,96	0,98	1,00	1,00
	0,98	1,00	0,99	1,00	1,00
$\log(A/A^*)$	22,9	22,0	16,5	16,2	20,6
	23,3	26,3	20,7	17,5	23,0

Die jeweils obere Zahl gibt den auf Basis  $k(\text{CH}_4)$  bestimmten Wert an; die untere den auf Basis  $k(\text{O}_2)$  ermittelten;  $BM$ : Bestimmtheitsmaß.

Die scheinbaren Aktivierungsenergien liegen im Bereich zwischen 168 und 302  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Dabei sind die Werte, die auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Sauerstoff berechnet wurden, immer höher als die entsprechenden Werte, die mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Methan bestimmt wurden. Bei Verwendung der Katalysatoren ist dieser Unterschied besonders deutlich. Werden die auf Basis von  $k(\text{CH}_4)$  bestimmten Daten herangezogen, so steigt  $E_A$  in folgender Reihe: Inconel-Späne  $\approx$  Ag-Blech  $<$  Ag (geträgert)  $<$  Au/Ag-Blech  $\approx$  ohne Heterogenkatalysator.

Mit Hilfe der Druckvariation im Versuchsprogramm können nach Gleichung (9-51) Aktivierungsvolumina berechnet werden. Die Ergebnisse beinhaltet Tabelle 10-12.

**Tabelle 10-12: Aktivierungsvolumina im Druckintervall 22 bis 35 MPa;  $T = 450\text{ °C}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$  ( $x(\text{CH}_4)_0 = 2\text{ %}$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125\text{ %}$ ).**

	ohne Het.-Kat.	Au/Ag-Blech	Inconel-Späne	Ag-Blech	Ag (geträgert)
$-\Delta V^\# / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	2320	2360	2320	2040	1680
	2340	2650	2570	2350	2100
<i>BM</i>	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00
	0,98	0,98	0,97	0,99	0,96

Die jeweils obere Zahl gibt den auf Basis  $k(\text{CH}_4)$  bestimmten Wert an; die untere den auf Basis  $k(\text{O}_2)$  ermittelten; *BM*: Bestimmtheitsmaß.

Die Aktivierungsvolumina sind negativ und liegen dem Betrag nach zwischen 1680 und  $2650\text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Auch hier sind die Werte, die auf Basis  $k(\text{O}_2)$  berechnet wurden, immer höher als die, die auf Basis  $k(\text{CH}_4)$  bestimmt wurden. Ebenso ist bei Verwendung der Katalysatoren dieser Unterschied wieder besonders deutlich. Werden nur die über  $k(\text{CH}_4)$  bestimmten Daten verglichen, so steigt der Betragswert von  $\Delta V^\#$  in folgender Reihe: Ag (geträgert) < Ag-Blech < ohne Het.-Kat.  $\approx$  Inconel-Späne  $\approx$  Au/Ag-Blech.

Nur für zwei Meßeinstellungen bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators konnten Silberionen in den flüssigen Reaktoraussträgen quantitativ bestimmt werden. Meßwerte sind im Anhang 13.4.8 aufgeführt. Die hierfür berechneten spezifischen Abtragsraten  $\chi_{\text{Ag}}$  (Gl. (9-52)) sind niedrig. Sie betragen:  $1,22\text{ mg}^{-1}\text{ g}^{-1}\text{ h}^{-1}$  (für  $T = 375\text{ °C}$ ,  $p = 30\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$ ) bzw.  $0,09\text{ mg}^{-1}\text{ g}^{-1}\text{ h}^{-1}$  (für  $T = 450\text{ °C}$ ,  $p = 35\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  und  $X = 16$ ). In allen anderen flüssigen Reaktoraussträgen lag der Silberionengehalt unterhalb der Nachweisgrenze ( $0,1\text{ µg mL}^{-1}$ ). Andere Metallionen konnten nicht detektiert werden.

Bei allen eingesetzten Katalysatoren findet ein geringer Gesamtmassenverlust während der Expositionszeit von 11 h statt. Dieser beträgt für das Au/Ag-Blech 112 mg (entspricht 1,1 %), für die Inconel-Späne 139 mg (entspricht 4,6 %), für das Ag-Blech 94 mg (entspricht 0,94 %) und für Ag (geträgert) 139 mg (entspricht 4,6 %). (s. Abb. 10-40). Die Beschreibung der Änderungen der Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit, die bei den verwendeten Katalysatoren aufgetreten sind, findet sich bei Lappas.<sup>[9]</sup>

### 10.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der sieben Meßreihen zur Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren (s. Kap. 10.3.2) zeigen, daß für das primär gewünschte Partialoxidationsprodukt Methanol ein größtenteils analoges Verhalten vorliegt, wie für Formaldehyd bei dessen Synthese aus Methanol (s. Kap. 10.2.4). Eine **hohe Methanolselektivität** wird bei niedriger Temperatur, kurzer Verweilzeit bzw. hohem Feedmassenstrom sowie einem Überschuß an Methan erhalten. Diese Parametereinstellungen führen allerdings zu einem Rückgang des Methanumsatzes. Aufgrund der Stoßtheorie und der geringen Reaktivität von Methan ist dies auch verständlich (Methan ist als symmetrisch gebautes Molekül schwieriger zu oxidieren als beispielsweise Methanol oder Ethan). Zu beachten ist dabei, daß auch bei diesen Meßreihen meistens mit einem unterschüssigen Einsatz von Sauerstoff gearbeitet wurde ( $X=16$ ). Dadurch ist der maximal erreichbare Umsatz an Methan von vornherein begrenzt. Für die Steigerung der Methanolselektivität ist eine hohe Feedkonzentration förderlich. Eine Variation des Drucks hat auf  $S(\text{MeOH})$  nahezu keinen Einfluß. Die Selektivitäten der anderen Produkte sind jedoch durch eine Druckvariation veränderbar.

**Bei milden Reaktionsbedingungen** tritt **Formaldehyd** häufig als **Hauptprodukt** der Reaktion auf. Eine Variation der Reaktionsparameter wirkt sich hier ähnlich zur Synthese aus Methanol aus (s. Kap. 10.2.4). Die Auswirkung bei einer Erhöhung des Stöchiometrieverhältnisses ist abhängig von der vorliegenden Feedkonzentration. Ausgehend von einer niedrigen Feedkonzentration ( $x(\text{ges})_0 = 0,25$ ) führt eine Erhöhung von  $X$  zu einer Verminderung von  $S(\text{HCHO})$ . Ausgehend von einer hohen Feedkonzentration ( $x(\text{ges})_0 = 4$ ) läßt sich  $S(\text{HCHO})$  nur in einem geringen Maße durch Variation von  $X$  beeinflussen. Entscheidend für einen Trend zu höheren oder geringeren Formaldehydselektivitäten ist hier die vorherrschende Reaktionstemperatur. Des weiteren ist ein niedriger Druck vorteilhaft für die Erzielung einer hohen Formaldehydselektivität.

**Im Allgemeinen** ist **Kohlenmonoxid** das **Hauptprodukt** der Reaktion.  $\text{CO}_2$  wird nur bei niedrigen Stöchiometrieverhältnissen (gleichbedeutend mit einem höheren Sauerstoffangebot) in größeren Mengen gebildet. Durch Erhöhung der Temperatur und des Drucks sowie bei einer hohen Feedkonzentration wird die Totaloxidation zu  $\text{CO}_2$  stark gefördert.

Die qualitativen **Auswirkungen auf die Selektivitäten** der Produkte, die bei einer Erhöhung der Reaktionsparameter auftreten, sind in Tabelle 10-13 zusammengefaßt.

**Tabelle 10-13: Auswirkungen auf die Selektivitäten der Produkte bei der Partialoxidation von Methan ohne Verwendung eines Heterogenkatalysators bei einer Erhöhung der Versuchsparameter (s. Kap. 10.3.2).**

Produkt	$x(\text{ges})_0$	$X$	$T$	$p$	$\tau$ bzw. $\dot{m}(\text{ges})_0$ <sup>1)</sup>
Methanol	+	+	–	o	–
Formaldehyd	–	$\pm$ <sup>2)</sup>	Max	–	–
Kohlenmonoxid	Max	Max <sup>3)</sup>	+	+	+
Kohlendioxid	+	Max	+	+	+

1) Verweilzeiterhöhung bzw. Feedmassenstromerniedrigung.

2) Auswirkung ist abhängig von der Feedkonzentration, s. Text.

3) Selektivitätsverlauf von CO ist invers zum Umsatzverlauf von CH<sub>4</sub>.

+: positiver Einfluß, –: negativer Einfluß, o: praktisch kein Einfluß, Max: Ausbildung eines Maximums.

Bei milden Reaktionsbedingungen (niedrige Temperatur, niedriger Druck, kurze Verweilzeit bzw. hoher Feedmassenstrom und Überschuß an Methanol) läßt sich die Selektivität von Methanol durch die **Katalysatoren Ag-Blech und Inconel-Späne** erhöhen (s. Kap. 10.3.3). Allerdings wird mit solchen Reaktionsparametern bei Verwendung dieser und auch der anderen Katalysatoren der Umsatz an Methan erniedrigt.

Hinsichtlich des Selektivitätsspektrums erbringt das **Au/Ag-Blech** keine großen Unterschiede zur Reaktion ohne Heterogenkatalysator. Es ist auch bei dieser Reaktion als nahezu inertes Material in Bezug auf einen katalytischen Effekt einzustufen. Das **Ag-Blech** und der **geträgerte Ag-Katalysator** begünstigen hingegen die Bildung von CO<sub>2</sub>. Bei letzterem Katalysator wird der Silbergehalt durch den Einfluß der herrschenden oxidativen Bedingungen rasch herausgelöst. Ein Einsatz über längere Zeit ist deshalb nicht möglich.<sup>[9]</sup>

Hohe Selektivitäten bei gleichzeitig hohem Umsatz an Methan werden für die Partialoxida-tionsprodukte Methanol und Formaldehyd nicht erhalten. Diese somit auch bei dieser Reaktion auftretende **Selektivität-Umsatz-Problematik** besteht ebenfalls bei der Oxidation von Methan in der Gasphase. Umsätze an Methan um 4 bis 5 % sind sowohl in überkriti-schem Wasser<sup>[96]</sup> als auch in der Gasphase<sup>[230]</sup> die Regel, wenn die Bildung der Partialoxida-



tionsprodukte im Vordergrund steht. Die erzielten mittleren addierten Selektivitäten von Methanol und Formaldehyd liegen mit 35 % gleich hoch wie bei der Reaktion in der Gasphase.<sup>[230]</sup> Bei sehr geringen Methanumsätzen ( $< 1\%$ ) können addierte Selektivitäten von 50 bis 80 % erreicht werden.

Kennzeichnend für die Problematik einer selektiven Bildung von Methanol aus Methan bei gleichzeitig hohem Umsatz sind die hohen Raum-Zeit-Ausbeuten an CO, das im Allgemeinen das Hauptprodukt der Reaktion ist. Die Raum-Zeit-Ausbeuten von Methanol und Formaldehyd sind vergleichsweise niedrig. Es werden maximal **5 bis 20 % der industriellen Raum-Zeit-Ausbeute** (Herstellung von Methanol aus Synthesegas:  $0,5\ldots 20 \text{ kg h}^{-1} \text{ L(Kat)}^{-1}$ )<sup>[192]</sup> erhalten. Bei einer ausschließlichen Bildung von Methanol wären bei Verwendung der Reaktionsparameter  $X = 16$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$  41 bis 167 % erreichbar.

Die ermittelten **gebrochenen partiellen Reaktionsordnungen** für Methan ( $\alpha = 1,28 \pm 0,40$ ) und Sauerstoff ( $\beta = 0,38 \pm 0,13$ ) weisen auf einen komplexen Reaktionsablauf hin. Die ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien sind untypisch hoch für einen rein heterogen katalysiert ablaufenden Prozeß. Die erhaltenen Aktivierungsvolumina sind negativ und weisen die üblicherweise in überkritischem Wasser hohen Betragswerte auf. Die Reaktion kann somit durch eine Drucksteigerung beschleunigt werden.

Werden die aus den ersten drei Meßreihen zur Partialoxidation von Methanol in überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysator erhaltenen **scheinbaren Aktivierungsenergien** (s. Abb. 10-25, 10-29 und 10-30) in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Wasser im Feed aufgetragen, so ergibt sich das in Abbildung 10-42 dargestellte Diagramm. Der ermittelte Wertebereich für  $E_A$  (146 bis  $528 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) steht im Einklang mit Literaturdaten.<sup>[94, 97-99]</sup>

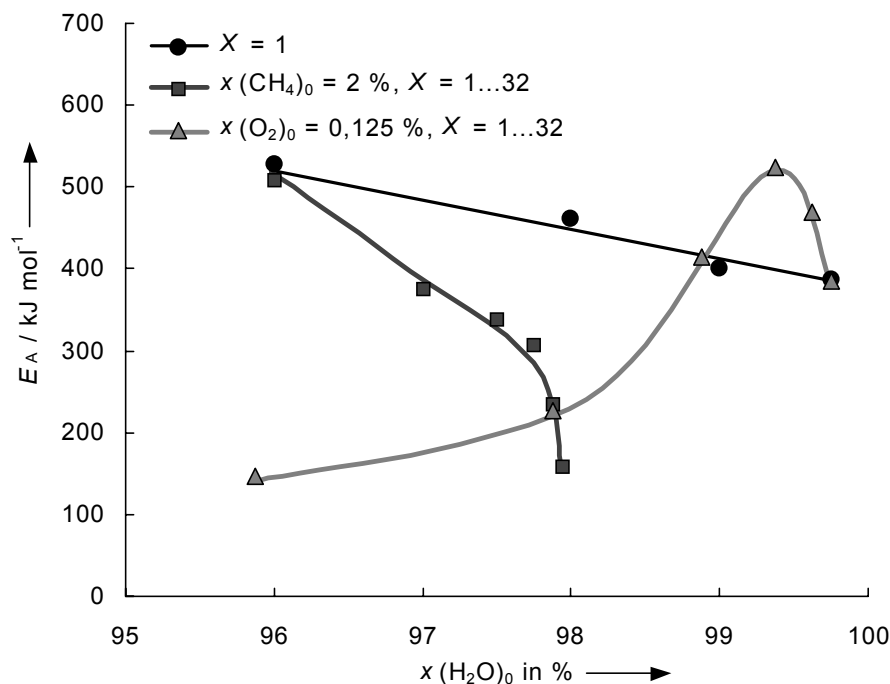
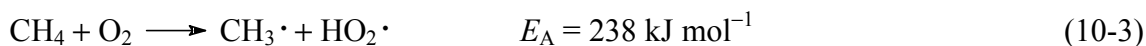


Abb. 10-42: Ermittelte scheinbare Aktivierungsenergien für die Reaktion ohne Heterogenkatalysator im Temperaturintervall 425 bis 475 °C,  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50$  g min<sup>-1</sup> in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Wasser im Feed für verschiedene Stoffmengenverhältnisse von Methan und Sauerstoff. Erläuterungen s. Text.

Die erhaltenen scheinbaren Aktivierungsenergien geben **Hinweise auf die Art der Aktivierung** von Methan und die Reaktion zu den Oxigenaten: Methanol, Formaldehyd, CO und CO<sub>2</sub>. Dabei kann die Aktivierung in der fluiden Phase oder an der metallischen Reaktorwand erfolgen. Die anschließende Weiterreaktion geschieht in fluiden Phase.<sup>[231]</sup>

**In fluiden Phase** kann eine Aktivierung von Methan mit anschließender Radikalbildung wie bei der Gasphasenreaktion angenommen werden:<sup>[232]</sup>



Für die Weiterreaktion in überkritischem Wasser wird ein Satz von Elementarreaktionen angegeben.<sup>[99]</sup> Ermittelte scheinbare Aktivierungsenergien  $E_A > 238$  kJ mol<sup>-1</sup> lassen somit auf eine bevorzugte Aktivierung in fluiden Phase schließen. Da dies meistens der Fall ist (s. Abb. 10-42), paßt dies zur Feststellung, daß Methan leichter in homogenen Systemen zu aktivieren ist.<sup>[233]</sup>

Die **Aktivierung von Methan an Metallen** erfolgt über Insertion eines Metallatoms in die CH-Bindung. An Nickel beträgt die Aktivierungsenergie ca.  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[234]</sup> Hierbei hybridisieren zwei Methan-CH- $\sigma$ -Orbitale mit den Metall-s- und d-Bandorbitalen, um eine Metall-H- und Metall-C-Bindung zu bilden. Die antibindende Rückbindung wird stabilisiert durch Mischen mit einem leeren CH- $\sigma^*$ -Orbital, wodurch eine zusätzliche Kohlenstoff-Metall-Bindung entsteht. Die oxidative Addition von Methan an ein Metallgitteratom ist netzebenenabhängig. Ein gebundenes Wasserstoffatom wird hierbei unter der Metalloberfläche positioniert. Dieser Sachverhalt wurde an den Metallen Eisen, Nickel und Platin mittels Molekülorbitaltheorie und Clustermodellen bestätigt.<sup>[234]</sup> Eine metallische Aktivierung ist für  $E_A < 238 \text{ kJ mol}^{-1}$  denkbar. Diese Grenze wird bei einem unterstöchiometrischen Einsatz von Sauerstoff ( $X = 16, 32$ ) unterschritten (s. Abb 10-42).

Die erhaltenen scheinbaren Aktivierungsenergien hängen von dem jeweiligen Selektivitätsspektrum ab. Ausgehend von einer stark unterstöchiometrischen Fahrweise ( $x(\text{CH}_4)_0 = 4 \%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125 \%$ ) steigt mit fallendem Methananteil im Feed (steigendem  $X$ ) die scheinbare Aktivierungsenergie bis zu einem Maximum bei  $x(\text{H}_2\text{O})_0 = 99,4 \%$  und fällt darauf wieder ab. (s. Abb. 10-42) Beim Maximum liegt die höchste Selektivität an  $\text{CO}_2$  vor. Auch bei den beiden anderen Versuchsreihen nimmt mit einem größeren Selektivitätsanteil an Totaloxida-tionsprodukten  $E_A$  zu.

Die scheinbare Aktivierungsenergie ist weiterhin abhängig vom Feedmassenstrom bzw. von der Verweilzeit (s. Kap.10.3.2.2). Ein niedriger Feedmassenstrom führt zu geringeren Werten für  $E_A$  als ein höherer. Bei längerer Verweilzeit ist somit auch mit einer vermehrten Aktivierung an der Reaktorwand zu rechnen.

Bei Verwendung der Katalysatoren ergeben sich im Temperaturintervall 375 bis 475 °C scheinbare Aktivierungsenergien zwischen 168 und 244  $\text{kJ mol}^{-1}$  (s. Kap.10.3.3). Vergleichbare Werte werden bei der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion unter Verwendung von Oxidkatalysatoren erhalten ( $E_A = 167 \dots 287 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[231, 235]</sup> Da der entsprechende Wert für die Reaktion ohne Heterogenkatalysator höher ist ( $E_A = 254 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), ist demzufolge der Anteil einer metallischen Aktivierung des Methans bei Verwendung der Katalysatoren größer.

Scheinbare Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina, die auf Basis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Sauerstoff ermittelt wurden, liegen durchschnittlich um den

Faktor  $1,17 \pm 0,12$  bzw.  $1,13 \pm 0,09$  höher als entsprechende Werte, die auf Basis von  $k(\text{CH}_4)$  berechnet wurden. Sauerstoff ist neben der Reaktion mit Methan auch an der **Korrosion des Reaktors und der Katalysatoren** beteiligt. Damit verbunden ist eine zusätzlich notwendige Aktivierung, was die höheren Werte erklärt.

Bis auf zwei Meßeinstellungen bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators lag der Silberionengehalt in den flüssigen Reaktoraussträgen unterhalb der Nachweisgrenze ( $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Dies ist hauptsächlich auf das hohe Stöchiometrieverhältnis ( $X = 16$ ) sowie den geringen Feedmassenstrom ( $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50 \text{ g min}^{-1}$ ) zurückzuführen. Auf dem Au/Ag- und Ag-Blech-Katalysator wurden nach der Reaktion mittels oberflächensensitiven Methoden **Zeichen der Sauerstoffaktivierung** festgestellt. Bei letzterem Katalysator konnten zusätzlich Korrosionsphänomene erkannt werden.<sup>[9]</sup>

## 10.4 Propylen

Die Untersuchungen zur Partialoxidation von Propylen wurden zusätzlich auf den unterkritischen Bereich ( $T \geq 300\text{ °C}$  und  $p \geq 20\text{ MPa}$ ) erweitert.

### 10.4.1 Verhalten von Propylen in unter- und überkritischem Wasser

Zur Untersuchung der Stabilität von Propylen in unter- und überkritischem Wasser wurde eine Meßreihe bei  $p = 30\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  und  $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 2\text{ %}$  durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur von 200 bis 450 °C variiert.

Zwischen 325 und 400 °C konnte ein geringer Umsatz an Propylen festgestellt werden. Propylen reagiert hier zu 2-Propanol, welches in den flüssigen Reaktoraussträgen quantitativ bestimmt werden konnte. Außerdem wurden in den Abgasströmen geringe Mengen an  $\text{CO}_2$  detektiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 10-14 dargestellt.

**Tabelle 10-14: Ergebnisse zur Untersuchung der Stabilität von Propylen in unter- und überkritischem Wasser bei  $p = 30\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{ g min}^{-1}$  und  $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 2\text{ %}$ .**

Nr.	$T$ in °C	$\tau$ in s	pH-Wert	$U(\text{C}_3\text{H}_6)$ in %	$A(2\text{-PrOH})$ in %	$A(\text{CO}_2)$ in %
1	200	17,0	4,88	0,1	0,01	0,06
2	250	15,9	4,77	0,1	0,04	0,06
3	300	14,4	4,68	0,5	0,46	0,04
4	325	13,5	4,69	1,4	1,32	0,04
5	350	12,4	4,66	2,7	2,63	0,05
6	375	10,7	4,66	3,0	2,99	0,04
7	400	6,9	4,65	0,5	0,42	0,04
8	425	3,6	4,69	0,1	0,10	0,04
9	450	2,9	4,63	0,1	0,09	0,05

Untersuchungen im gleichen Parameterraum mit 2-Propanol als Edukt ergaben die selektive Bildung von Propylen. Der Umsatz an 2-Propanol ist hierbei ebenfalls in der Nähe der kritischen Temperatur von Wasser (374 °C) am größten.<sup>[236]</sup> Die Reaktion von Propylen zu 2-Propanol ist somit als Gleichgewichtsreaktion anzusehen.

### 10.4.2 Partialoxidation von Propylen in unter- und überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren

Untersuchungen zum Verlauf der unteren Zündgrenze von Propylen-Wasser-Sauerstoff-Gemischen bei überkritischen Bedingungen, wie sie entsprechend für Methan und Methanol vorliegen, sind bislang nicht bekannt geworden. Anhand der Daten für die untere Zündgrenze in Luft unter Normalbedingungen kann die Explosionsneigung von Propylen bei unter- und überkritischen Bedingungen abgeschätzt werden. Die untere Zündgrenze steigt in der Reihe: Propylen (2 % (L L<sup>-1</sup>)) < Methan (5 % (L L<sup>-1</sup>)) < Methanol (5,5 % (L L<sup>-1</sup>)).<sup>[237]</sup> Um spontane Zündungen bei Partialoxidationen in unter- und überkritischem Wasser auszuschließen, muß die maximale Feedkonzentration von Propylen entsprechend niedriger, auf ca. 40 % des Grenzwertes für Methan begrenzt werden (= 2 % (mol mol<sup>-1</sup>)).

Die Reaktionsparameter der primären und sekundären Variationen sowie der konstant gehaltenen Größen der einzelnen Meßreihen beinhaltet Tabelle 10-15. Beispielsweise wurde bei der Meßreihe Nr. 3.7 ( $p$ - $\tau$ ) der Druck siebenmal zwischen 22 und 35 MPa variiert. Dies geschah bei einer Verweilzeit von 3 s. Bei allen Messungen dieser Reihe betrug die Temperatur 425 °C, der Stoffmengenanteil von Propylen im Feed 1 % und der von Sauerstoff 0,5 %.

**Tabelle 10-15: Reaktionsparameter bei den Meßreihen zur Partialoxidation von Propylen in überkritischem Wasser ohne Verwendung eines Heterogenkatalysators.**

Nr.	Bezeichnung	primäre Variation	sekundäre Variation
3.1	$x(\text{ges})_0$ - $T$	$x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = x(\text{O}_2)_0$ : 0,2; 0,5; 1; 2 %	$T$ : 425; 450; 475 °C
3.2	$x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ - $T$	$x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ : 0,5; 1; 2; 4* %	$T$ : 425; 450; 475 °C
3.3	$x(\text{O}_2)_0$ - $T$	$x(\text{O}_2)_0$ : 0,031; 0,063; 0,125; 0,25; 0,5; 1 %	$T$ : 425; 450; 475 °C
3.4	$T$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$	$T$ : 300; 325; 350; 375; 400; 425; 450; 475 °C	$\dot{m}(\text{ges})_0$ : 100 g min <sup>-1</sup>
3.5	$T$ - $\tau$	$T$ : 300; 325; 350; 375; 400; 425; 450 °C	$\tau$ : 3 s
3.6	$p$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$	$p$ : 20; 22; 24; 26; 28; 30; 32; 35 MPa	$\dot{m}(\text{ges})_0$ : 100 g min <sup>-1</sup>
3.7	$p$ - $\tau$	$p$ : 20; 22; 24; 28; 30; 32; 35 MPa	$\tau$ : 3 s
konstante Werte:		$T$ : 425 °C $p$ : 30 MPa $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ : 1 % $x(\text{O}_2)_0$ : 0,5 % $\dot{m}(\text{ges})_0$ : 100 g min <sup>-1</sup>	

\* auch bei diesem hohen Stoffmengenanteil von Propylen im Feed verlief die Reaktion ohne spontane Zündungen.

Als Produkte bei der Partialoxidation von Propylen in unter- und überkritischem Wasser ohne Heterogenkatalysatoren konnten insgesamt 20 Substanzen quantitativ bestimmt werden (s. Tabelle 10-16). Diese können in Hauptprodukte ( $S_i$  durchschnittlich  $> 10 \%$ ), Nebenprodukte ( $S_i$  durchschnittlich zwischen 3 und 10 %) und Produkte die, mit durchschnittlich weniger als 3 % Selektivität gebildet werden, unterteilt werden.

**Tabelle 10-16: Quantitativ bestimmte Produkte bei der Partialoxidation von Propylen in unter- und überkritischem Wasser geordnet nach Selektivitäten, die im Mittel über alle Messungen erzielt wurden.**

Nr.	Produkt	Summenformel	verwendete Abk.	$\bar{S}_i$ in %	$\bar{A}_i$ in %
1	Kohlenmonoxid	CO	CO	18,3	8,7
2	Acetaldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	AcH	16,2	6,4
3	1,2-Propandiol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	PD	15,2	6,4
4	Formaldehyd	CH <sub>2</sub> O	HCHO	6,8	2,6
5	Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,3	2,2
6	Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	4,5	2,3
7	Methan	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	3,5	1,7
8	Methanol	CH <sub>4</sub> O	MeOH	3,4	1,6
9	Ethylen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,9	1,4
10	Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	AcMe	2,7	1,2
11	2-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	2-PrOH	2,3	1,0
12	Ameisensäure	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	AS	1,8	0,8
13	1,2-Ethandiol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	ED	1,6	0,7
14	1-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	1-PrOH	1,3	0,5
15	Ethylenoxid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	EO	1,2	0,6
16	Allylalkohol	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	AlOH	1,1	0,4
17	Propionaldehyd	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	PA	1,0	0,4
18	Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	ES	1,0	0,5
19	Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,9	0,4
20	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	EtOH	0,3	0,2

Neben diesen Substanzen konnten im Abgasstrom noch Spuren an Propylenoxid und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen detektiert werden. Bei einigen Meßeinstellungen trat eine weißgelbe Trübung der wäßrigen Reaktoraussträge auf. Oft bildete sich hierbei zusätzlich eine 2. flüssige gelbgrüne Phase oberhalb der wäßrigen Phase aus. Mit Hilfe von GC-MS konnten hierin hauptsächlich niederkettige Polymere aus Propylen und auch Polypropylenglykole nachge-

wiesen werden. Auch die meisten in Tabelle 10-16 angegebenen Stoffe sind hier enthalten. In den nachfolgenden Abbildungen, in denen die maximal erzielten Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptkomponenten angegeben werden (s. Abb. 10-43 bis 10-45, 10-47, 10-48, 10-51 und 10-52), sind Meßeinstellungen, in denen eine Trübung auftrat, hellgrau hinterlegt; wo zusätzlich eine 2. flüssige Phase entstand dunkelgrau. Eine detaillierte Beschreibung für die Abhängigkeit der Selektivitäten und Ausbeuten von den Meßparametern erfolgt in erster Linie nur für die Hauptkomponenten. Die Abhängigkeiten der anderen Produkte sind aus den Tabellen und Grafiken im Anhang 13.5 zu entnehmen.

#### 10.4.2.1 Variationen in der Feedzusammensetzung

Die erhaltenen Ergebnisse der Meßreihen, in denen primär die Feedzusammensetzung variiert wurde (Meßreihe 3.1 bis 3.3), sind in den Anhängen 13.5.1 bis 13.5.3 tabellarisch und grafisch dargestellt.

Aus der Meßreihe, in der das Stöchiometrieverhältnis gleichbleibend 1 betrug (Nr. 3.1 ( $x(\text{ges})_0-T$ )), konnten folgende Erkenntnisse erzielt werden (Anhang 13.5.1):

Der Umsatz an Sauerstoff beträgt bei allen Meßeinstellungen dieser Versuchsreihe zwischen 99,2 und 100 %. Der Umsatz an Propylen erreicht Werte zwischen 60 und 72 %. Er nimmt tendenziell mit steigender Feedkonzentration leicht zu. Eine Erhöhung der Temperatur führt hingegen zu keiner Änderung.

Die Selektivität von 1,2-Propandiol nimmt bei Erhöhung der Feedkonzentration zunächst leicht zu und bleibt dann bei weiterer Erhöhung auf einem etwa konstanten Niveau. Die Selektivitäten von Acetaldehyd und CO nehmen bei dieser Parametervariation hingegen ab. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Verringerung von  $S(\text{PD})$  und  $S(\text{AcH})$  sowie zu einer Erhöhung von  $S(\text{CO})$ . CO ist das Hauptprodukt bei allen Meßeinstellungen dieser Versuchsreihe. Als Nebenprodukte werden vor allem Formaldehyd (bis zu  $S(\text{HCHO}) = 9,2 \%$ ) und  $\text{CO}_2$  (bis zu  $S(\text{CO}_2) = 9,8 \%$ ) gebildet. Während  $S(\text{HCHO})$  die gleichen Parameterabhängigkeiten wie CO zeigt, findet für  $\text{CO}_2$  eine Selektivitätssteigerung mit steigender Temperatur statt. Auch wird mit steigender Temperatur die Bildung von Kohlenwasserstoffen gesteigert. Eine Änderung der Feedkonzentration hat nahezu keinen Einfluß auf  $S(\text{CO}_2)$ .



Die Ausbeuteverläufe aller Produkte stimmen tendenziell mit den jeweiligen Selektivitätsverläufen überein.

Die Bedingungen, bei denen maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte bei dieser Meßreihe erhalten werden, sind in Abbildung 10-43 dargestellt. Eine niedrige Temperatur und eine hohe Feedkonzentration führen zur verstärkten Bildung von Polymeren, was zur Trübung des wäßrigen Reaktorausstrages und Ausbildung einer zweiten flüssigen Phase führt.

475	S(CO): 37	$U(O_2)$ : 100*		
450	A(CO): 23	$U(O_2)$ : 100*		
425	S(AcH): 16 A(AcH): 10	$U(O_2)$ : 100* S(PD): 13 A(PD): 8,7		$U(C_3H_6)$ : 72
	0,2	0,5	1	2
	$x(C_3H_6)_0 = x(O_2)_0$ in %			

**Abb. 10-43:** Meßreihe 3.1 ( $x(\text{ges})_0$ -T): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100 \text{ g min}^{-1}$ . \*Sauerstoff wird ab Stoffmengenanteilen von Propylen und Sauerstoff von je 0,5 % vollständig umgesetzt. Meßeinstellungen, bei denen eine weißgelbe Trübung auftrat, sind hellgrau hinterlegt; wo zusätzlich eine zweite flüssige gelbgrüne Phase entstand, dunkelgrau.

Die beiden Meßreihen, in denen der Stoffmengenanteil eines Reaktanten konstant blieb und der des anderen variiert wurde (Nr. 3.2 ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ - $T$ ) und Nr. 3.3 ( $x(\text{O}_2)_0$ - $T$ )), liefern folgende Erkenntnisse (Anhang 13.5.2 und 13.5.3):

Der Sauerstoffumsatz ist lediglich bei zwei Meßeinstellungen nicht vollständig. Der Umsatz an Propylen nimmt mit steigendem Stöchiometrieverhältnis zunächst stark ab und bleibt dann auf einem konstanten Niveau. Wird die Stöchiometrievariation bei einer höheren Temperatur durchgeführt, so ist der Abfall von  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  auf das konstante Niveau schon bei niedrigeren Stöchiometrieverhältnissen erreicht. Das Niveau liegt dann aber bei einem höheren Umsatz.

Für die Selektivitäten  $S(\text{PD})$  und  $S(\text{AcH})$  werden bei Variation des Stöchiometrieverhältnisses Maxima erreicht, die je nach Temperatur zwischen  $X = 5$  und 15 liegen. Für die Meßreihe 3.2 werden diese zum Teil noch nicht erreicht, da hier Messungen aus Sicherheitsgründen nur bis  $X = 8$  erfolgten. Steigende Temperatur führt zu einer Erniedrigung der Selektivitäten und zu einer Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Stöchiometrieverhältnissen. 1,2-Propandiol und Acetaldehyd sind im Bereich der Maxima die Hauptprodukte bei diesen Versuchsreihen. Die Selektivitäten von CO und CO<sub>2</sub> nehmen mit steigendem Stöchiometrieverhältnis (was einem fallenden Sauerstoffangebot entspricht) auf sehr niedrige Werte ab. Bis zu einem Stöchiometrieverhältnis von ca. 5 ist  $S(\text{CO})$  durch eine Temperaturerhöhung steigerbar. Auch ist CO in diesem Bereich das Hauptprodukt der Reaktion. Als weiteres Produkt wird vor allem Formaldehyd gebildet, das eine maximale Selektivität von 32 % erreicht (bei  $T = 425^\circ\text{C}$ ,  $X = 32$  ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 4\%$  und  $x(\text{O}_2)_0 = 0,125\%$ ),  $p = 30\text{ MPa}$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100\text{ g min}^{-1}$ ). Die Bildung von Kohlenwasserstoffen wird durch Erhöhung der Temperatur und einer Verringerung des Stöchiometrieverhältnisses begünstigt.

Die Ausbeuteverläufe aller Produkte werden bei diesen Meßreihen hauptsächlich vom Umsatz an Propylen bestimmt. Bei  $X = 1$  werden in den meisten Fällen die höchsten Ausbeuten erhalten. Mit steigendem Stöchiometrieverhältnis nehmen die Ausbeuten genau wie  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  ab.

Die Bedingungen, bei denen maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte bei diesen Meßreihen erhalten werden, sind in den Abbildungen 10-44 und 10-45 dargestellt. Eine niedrige Temperatur und ein höher Stoffmengenanteil an Propylen im

Feed führen zur verstärkten Bildung von Polymeren (Trübung des wäßrigen Reaktorausstrages, häufig mit Ausbildung einer zweiten flüssigen Phase).

T / °C	475	S(CO): 35 A(CO): 22				
	450					
	425	U(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ): 70 A(PD): 7,4 A(AcH): 8,6			S(PD): 23 S(AcH): 24	
		1	2	4	8	
		$x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 / x(\text{O}_2)_0$				

**Abb. 10-44:** Meßreihe 3.2 ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ -T): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $p = 30$  MPa,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5$  %,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100$  g min<sup>-1</sup>. Der Umsatz an Sauerstoff beträgt bei allen Meßeinstellungen 100 %. Weitere Erläuterungen s. Abb. 10-43.

T / °C	475	S(CO): 32 A(CO): 21				U(O <sub>2</sub> ): 100*	
	450					U(O <sub>2</sub> ): 100*	
	425	U(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ): 69 A(PD): 8,3	A(AcH): 21			S(PD): 27 S(AcH): 48	U(O <sub>2</sub> ): 100*
		1	2	4	8	16	32
		$x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 / x(\text{O}_2)_0$					

**Abb. 10-45:** Meßreihe 3.3 ( $x(\text{O}_2)_0$ -T): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte in % (mol mol<sup>-1</sup>);  $p = 30$  MPa,  $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1$  %,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100$  g min<sup>-1</sup>. \*Sauerstoff wird bis zu einem Stöchiometrieverhältnis von 16 bei 450 und 475 °C vollständig umgesetzt. Bei 425 °C beträgt  $U(\text{O}_2)$  immer 100 %. Weitere Erläuterungen s. Abb. 10-43.

Nach Gleichung (9-46) kann mit den Ergebnissen aus Meßreihe Nr. 3.2 die partielle Reaktionsordnung von Propylen berechnet werden. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 10-46 dargestellt.

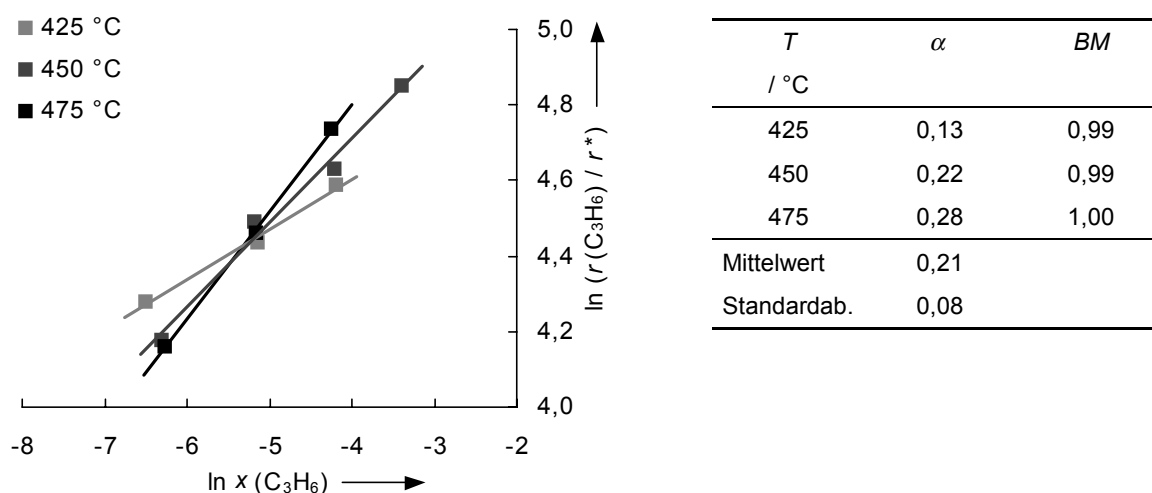


Abb. 10-46: Meßreihe 3.2 ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ - $T$ ): Ermittlung der partiellen Reaktionsordnung von Propylen  $\alpha$  nach Gleichung (9-46) bei drei Temperaturen;  $p = 30 \text{ MPa}$  und  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100 \text{ g min}^{-1}$ .  $BM$ : Bestimmtheitsmaß.

Für die partielle Reaktionsordnung von Propylen wird ein Mittelwert von  $\alpha = 0,21 \pm 0,08$  erhalten. Mit steigender Temperatur nimmt  $\alpha$  leicht zu. Die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff  $\beta$  kann nicht aus Meßreihe Nr. 3.3 (nach Gleichung (9-47)) bestimmt werden, da die Bedingungen hierfür nicht erfüllt sind (der Sauerstoffumsatz beträgt bei fast allen Meßeinstellungen 100 % und  $x(\text{C}_3\text{H}_6)$  ist nicht konstant). Da der ermittelte Wert für  $\alpha$  mit dem Wert bei der Gasphasenreaktion übereinstimmt, ist auch davon auszugehen, daß  $\beta$  den gleichen Wert wie bei der Gasphasenreaktion aufweist. Für die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff wird somit der Wert von  $\beta = 0,3$  verwendet.<sup>[238]</sup>

### 10.4.2.2 Temperaturvariationen

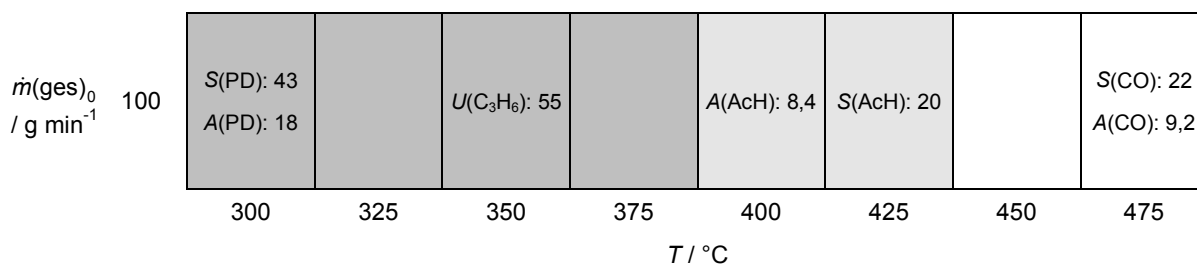
Die erhaltenen Ergebnisse der Meßreihen in denen primär die Temperatur variiert wurde (Nr. 3.4 ( $T-\dot{m}(\text{ges})_0$ ) und Nr. 3.5 ( $T-\tau$ )), sind in den Anhängen 13.5.4 und 13.5.5 tabellarisch und grafisch dargestellt. Es ergibt sich daraus folgendes:

Der Umsatz an Sauerstoff beträgt bei allen Meßpunkteinstellungen 100 %. Der Umsatz an Propylen weist einen charakteristischen Verlauf auf, der darauf schließen läßt, daß Propylen auch mit sich selbst oder den entstehenden Stoffen reagiert. Beginnend bei einer Temperatur von 300 °C nimmt  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  mit steigender Temperatur zunächst zu und erreicht maximale Werte in der Nähe der kritischen Temperatur von Wasser. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  wieder ab, durchläuft ein Minimum und steigt danach bis zum Erreichen eines zweiten Maximums wieder an.

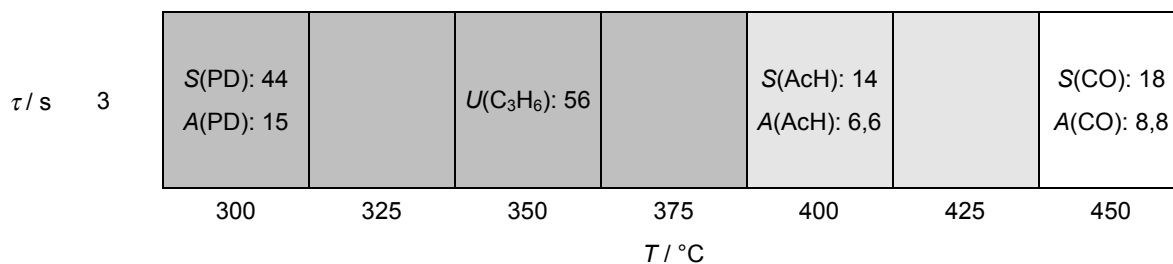
Der Verlauf der Selektivitäten der drei Hauptprodukte in Abhängigkeit der Temperatur sind unterschiedlich.  $S(\text{PD})$  nimmt ab,  $S(\text{CO})$  nimmt zu und  $S(\text{AcH})$  hat einen inversen Verlauf zum Umsatz an Propylen. Weiterhin lassen sich die Selektivitäten der Produkte Formaldehyd, Methanol, 1,2-Ethandiol und der Kohlenwasserstoffe durch eine Temperaturerhöhung steigern, wohingegen die von Ameisen- und Essigsäure sowie von 2-Propanol und Aceton dabei fallen.

Die Ausbeuteverläufe der Produkte mit Ausnahme von Acetaldehyd stimmen tendenziell mit den Selektivitätsverläufen überein. Bei  $A(\text{AcH})$  wird durch den inversen Verlauf von  $S(\text{AcH})$  zu  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  eine Glättung erreicht. In beiden Meßreihen wird hier bei 400 °C die höchste Ausbeute erzielt.

Maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte werden in diesen Meßreihen bei den Bedingungen erhalten, die in den Abbildungen 10-47 und 10-48 dargestellt sind. Bei Temperaturen bis 425 °C sind die flüssigen Reaktoraussträge trübe. Bis 375 °C entsteht zusätzlich eine zweite flüssige Phase.

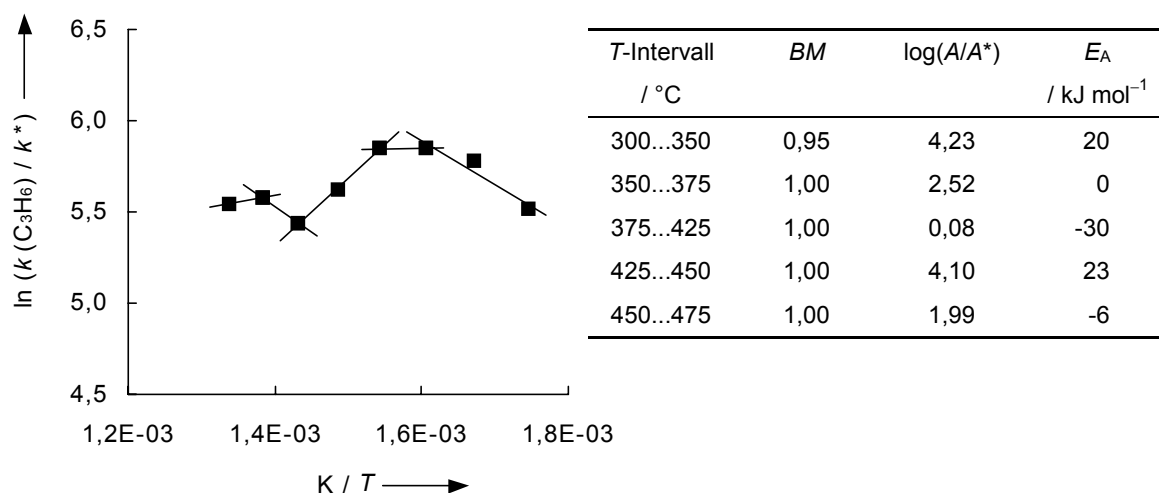


**Abb. 10-47:** Meßreihe 3.4 ( $T$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1 \%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5 \%$ . Der Umsatz an Sauerstoff beträgt bei allen Meßeinstellungen 100 %. Meßeinstellungen, bei denen eine weißgelbe Trübung auftrat, sind hellgrau hinterlegt; wo zusätzlich eine zweite flüssige gelbgrüne Phase entstand, dunkelgrau.

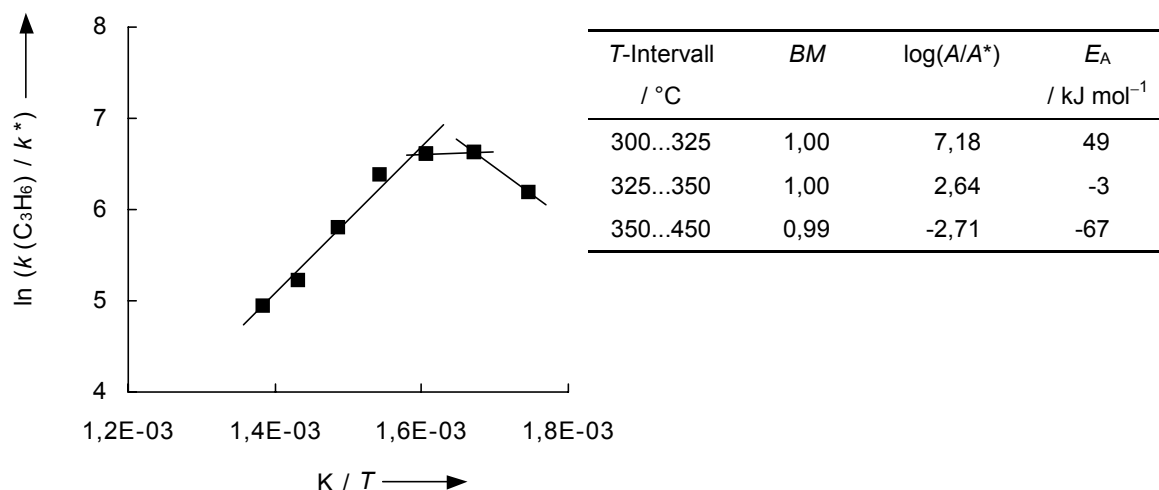


**Abb. 10-48:** Meßreihe 3.5 ( $T$ - $\tau$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $p = 30 \text{ MPa}$ ,  $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1 \%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5 \%$ . Der Umsatz an Sauerstoff beträgt bei allen Meßeinstellungen 100 %. Meßeinstellungen, bei denen eine weißgelbe Trübung auftrat, sind hellgrau hinterlegt; wo zusätzlich eine zweite flüssige gelbgrüne Phase entstand, dunkelgrau.

Die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien nach Gleichung (9-50) (mit  $\alpha = 0,21$  und  $\beta = 0,3$ ) liefert die in den Abbildungen 10-49 und 10-50 dargestellten Ergebnisse. Aufgrund des vollständigen Sauerstoffumsatzes kann nur eine Bestimmung über  $k(\text{C}_3\text{H}_6)$  erfolgen. Der untersuchte Temperaturbereich zwischen 300 und 475 bzw. 450 °C wird hierbei in fünf bzw. drei Temperaturintervalle unterteilt.



**Abb. 10-49:** Meßreihe 3.4 ( $T$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und von  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei einem Feedmassenstrom von  $100 \text{ g min}^{-1}$  im Temperaturbereich 300 bis 475 °C;  $p = 30 \text{ MPa}$  und  $X = 2$  ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1 \%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5 \%$ ).  $BM$ : Bestimmtheitsmaß.



**Abb. 10-50:** Meßreihe 3.5 ( $T$ - $\tau$ ): Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  und von  $\log(A/A^*)$  (dimensionsloser Ordinaten-Achsenabschnitt) bei einer Verweilzeit von 3 s im Temperaturbereich 300 bis 450 °C;  $p = 30 \text{ MPa}$ , und  $X = 2$  ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1 \%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5 \%$ ).  $BM$ : Bestimmtheitsmaß.

Für  $E_A$  werden Werte zwischen  $-67$  und  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten. Im unterkritischen Temperaturbereich ist  $E_A$  positiv ( $20$  bzw.  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). In der Nähe der kritischen Temperatur von Wasser ( $374 \text{ °C}$ ) werden scheinbare Aktivierungsenergien um  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten. Im moderat überkritischen Bereich ist  $E_A$  negativ ( $-30$  bzw.  $-67 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Der Übergang von positiven zu negativen Werten vollzieht sich bei der Meßreihe mit konstanter Verweilzeit bei einem niedrigeren Temperaturintervall. Für  $E_A$  findet in der Meßreihe, in der der Feedmassenstrom konstant gehalten wurde, über  $425 \text{ °C}$  noch zweimal ein Wechsel des Vorzeichens statt (s. Abb 10-49). Bei der Meßreihe mit konstanter Verweilzeit ist dies bei noch höheren Temperaturen ( $> 450 \text{ °C}$ ) zu erwarten.

#### 10.4.2.3 Druckvariationen

Die erhaltenen Ergebnisse der Meßreihen, in denen primär der Druck variiert wurde (Nr. 3.6 ( $p-\dot{m}(\text{ges})_0$ ) und Nr. 3.7 ( $p-\tau$ )), sind in den Anhängen 13.5.6 und 13.5.7 tabellarisch und grafisch dargestellt. Folgende Erkenntnisse werden aus ihnen erhalten:

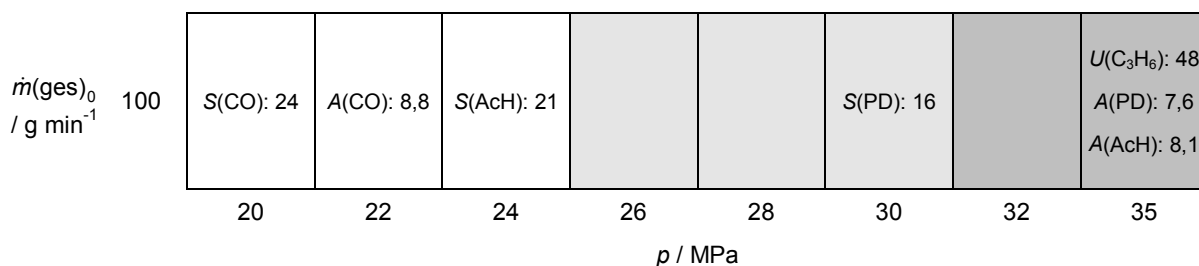
Bei der Meßreihe, in der die Verweilzeit konstant gehalten wurde, wird Sauerstoff ab einer Druckeinstellung von  $24 \text{ MPa}$  vollständig umgesetzt. Bei der Meßreihe mit konstantem Feedmassenstrom beträgt  $U(\text{O}_2)$  von der niedrigsten Druckeinstellung an ( $20 \text{ MPa}$ )  $100 \%$ .  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  weist in Abhängigkeit des Drucks einen zick-zack-ähnlichen Verlauf auf. Tendenziell führt eine Druckerhöhung zu einer Umsatzsteigerung.

Die Selektivitätsverläufe der Produkte sind invers zum Umsatzverlauf an Propylen. Tendenziell läßt sich  $S(\text{PD})$  durch eine Druckerhöhung steigern,  $S(\text{CO})$  nimmt hingegen ab. Auf alle anderen Substanzen hat eine Druckerhöhung nur einen sehr geringen Einfluß.

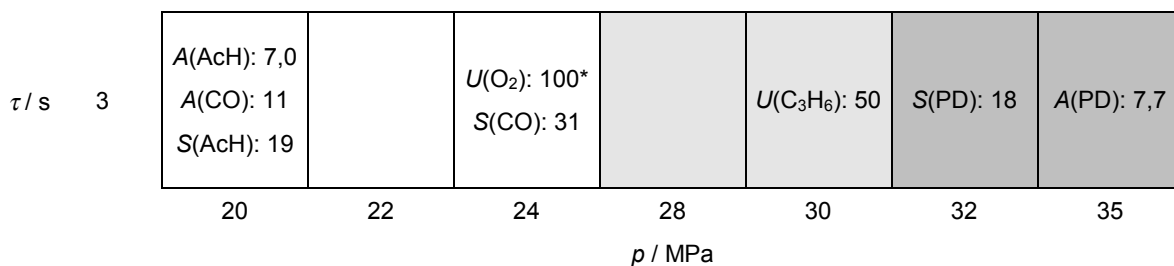
Für die Ausbeuten werden durch den inversen Verlauf der Selektivitäten zum Umsatz an Propylen relativ monoton verlaufende Kurvenzüge erhalten. Lediglich  $A(\text{PD})$  und  $A(\text{CO})$  läßt sich durch Variation des Drucks signifikant ändern.



Maximal erzielbare Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte werden in diesen Meßreihen bei den Bedingungen erhalten, die in den Abbildungen 10-51 und 10-52 dargestellt sind. Ab einem Druck von 26 MPa findet eine Trübung der flüssigen Reaktorausträge statt. Ab 32 MPa bildet sich zusätzlich eine zweite flüssige Phase aus.

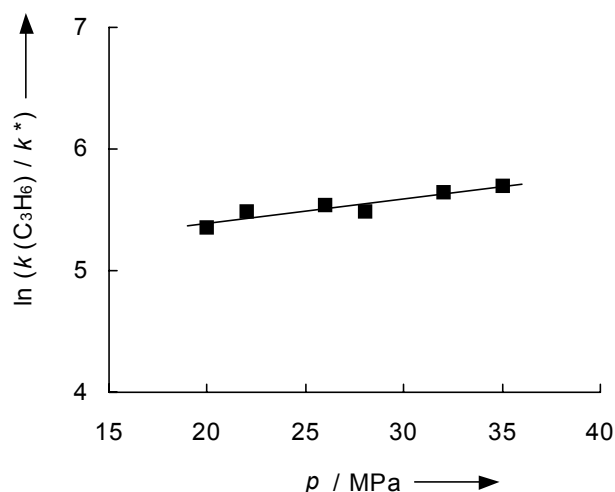


**Abb. 10-51:** Meßreihe 3.6 ( $p$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $T = 425^\circ\text{C}$ ,  $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1\%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5\%$ . Der Umsatz an Sauerstoff beträgt bei allen Meßeinstellungen 100 %. Meßeinstellungen, bei denen eine weißgelbe Trübung auftrat, sind hellgrau hinterlegt; wo zusätzlich eine zweite flüssige gelbgrüne Phase entstand, dunkelgrau.



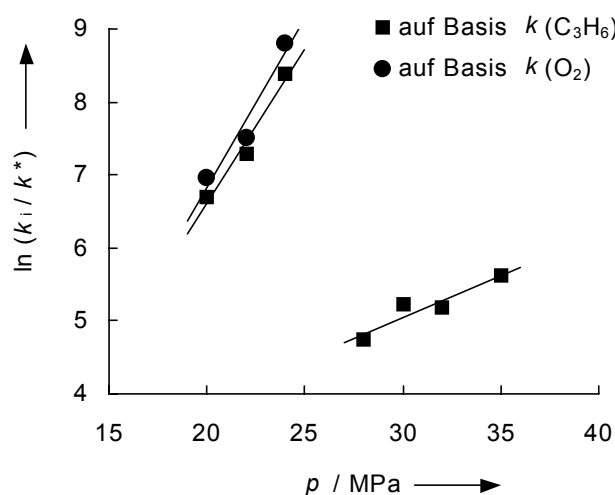
**Abb. 10-52:** Meßreihe 3.7 ( $p$ - $\tau$ ): Maximal erzielte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten für die Hauptprodukte in % ( $\text{mol mol}^{-1}$ );  $T = 425^\circ\text{C}$ ,  $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1\%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5\%$ . \*Sauerstoff wird ab einer Druckeinstellung von 24 MPa vollständig umgesetzt. Meßeinstellungen, bei denen eine weißgelbe Trübung auftrat, sind hellgrau hinterlegt; wo zusätzlich eine zweite flüssige gelbgrüne Phase entstand, dunkelgrau.

Die nach Gleichung (9-51) bestimmten Aktivierungsvolumina (mit  $\alpha = 0,21$  und  $\beta = 0,3$ ) beinhalten die Abbildungen 10-53 und 10-54. Für die Meßreihe, in der die Verweilzeit konstant gehalten wurde, ist eine Unterteilung in zwei Druckintervalle notwendig, da bei niedrigen Druckeinstellungen der Umsatz an Sauerstoff noch nicht vollständig ist. Nur hier kann  $\Delta V^\ddagger$  auch auf Basis  $k(\text{O}_2)$  bestimmt werden.



$p$ -Intervall / MPa	$BM$	$-\Delta V^\ddagger$ / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
20...35	0,94	118

Abb. 10-53: Meßreihe 3.6 ( $p$ - $\dot{m}(\text{ges})_0$ ): Bestimmung des Aktivierungsvolumens  $\Delta V^\ddagger$  bei einem Feedmassenstrom von  $100 \text{ g min}^{-1}$  im Druckintervall 20 bis 35 MPa;  $T = 450^\circ \text{C}$  und  $X = 2$  ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1\%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5\%$ ).  $BM$ : Bestimmtheitsmaß.



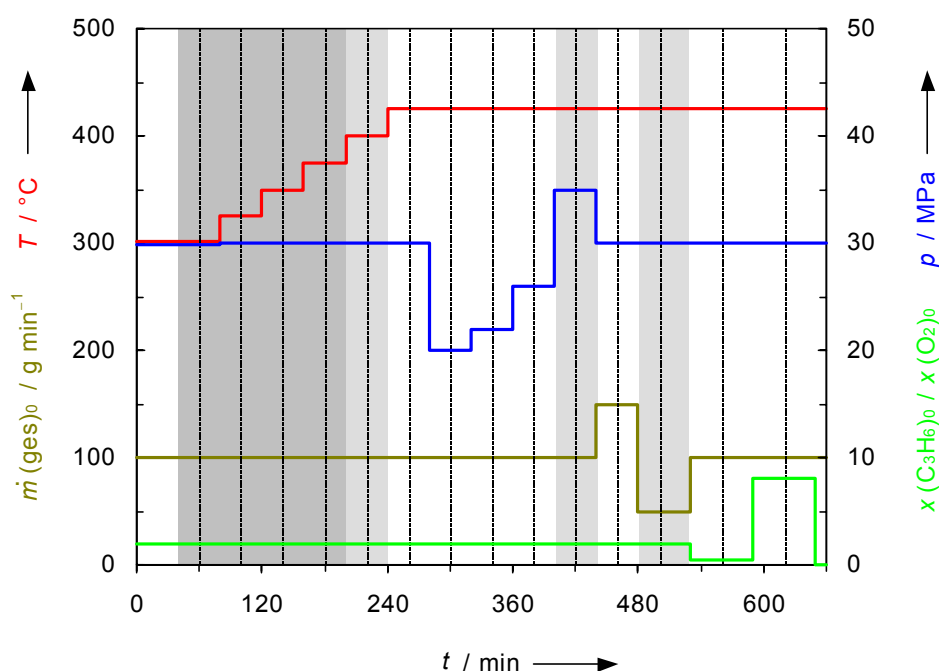
$p$ -Intervall / MPa	$BM$	$-\Delta V^\ddagger$ / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
20...24 MPa*	0,98	2540
	0,97	2760
28...35 MPa	0,94	687

Abb. 10-54: Meßreihe 3.7 ( $p$ - $\tau$ ): Bestimmung des Aktivierungsvolumens  $\Delta V^\ddagger$  bei einer Verweilzeit von 3 s im Druckbereich 20 bis 35 MPa;  $T = 450^\circ \text{C}$  und  $X = 2$  ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1\%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5\%$ ). \*Im Druckintervall 20...24 MPa wurden obere Werte auf Basis  $k(\text{C}_3\text{H}_6)$  berechnet; untere auf Basis  $k(\text{O}_2)$ .  $BM$ : Bestimmtheitsmaß.

Die bestimmten Aktivierungsvolumina sind negativ. Bei einem unvollständigen Sauerstoffumsatz ist der Betragswert von  $\Delta V^\ddagger$  hoch. Der Betragswert, der über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Sauerstoff errechnet wurde, ist hierbei größer ( $2760 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) als der entsprechende Wert, der über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Propylen bestimmt wurde ( $2540 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ). Bei 100 %-igem Sauerstoffumsatz ist der Betragswert von  $\Delta V^\ddagger$  niedriger ( $118$  bzw.  $687 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ).

### 10.4.3 Partialoxidation von Propylen in unter- und überkritischem Wasser mit Heterogenkatalysatoren

Die Partialoxidation von Propylen unter dem Einfluß von Heterogenkatalysatoren wurde mit einem Versuchsprogramm (s. Abb. 10-55) untersucht, das für jeden eingesetzten Katalysator 11 h lang dauerte. Das Versuchsprogramm beinhaltet analog zu dem der Methanoxidation vier Parametervariationen. Zunächst erfolgten Probenahmen bei sechs unterschiedlichen Temperaturen (300, 325, 350, 375, 400 und 425 °C), dann bei vier Drücken (20, 22, 26 und 35 MPa), anschließend bei zwei Massenströmen (150 und 50 g min<sup>-1</sup>) und schließlich bei zwei Stöchiometrieverhältnissen (0,5 und 8, wobei der Stoffmengenanteil von Propylen im Feed  $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1\%$  betrug). Die jeweiligen anderen Parameter wurden auf folgende konstante Werte eingestellt:  $T = 425\text{ °C}$ ,  $p = 30\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100\text{ g min}^{-1}$  und Stöchiometrieverhältnis  $X = 2$  (bei einem Stoffmengenanteil von Propylen im Feed von  $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1\%$ ).



**Abb. 10-55:** Versuchsprogramm bei der heterogen katalysierten Partialoxidation von Propylen in überkritischem Wasser. Die vertikal verlaufenden unterbrochenen Linien deuten den Beginn der jeweiligen Probenahme an. Meßeinstellungen, in denen eine weißgelbe Trübung auftrat, sind hellgrau hinterlegt; wo zusätzlich eine 2. flüssige gelbgrüne Phase entstand, dunkelgrau. Weitere Erläuterungen s. Text.

Bei der sechsten Meßpunkteinstellung waren die Daten der vier einzustellenden Parameter mit den konstanten Werten identisch, so daß die Ergebnisse dieser Einstellung in die anderen Variationen integriert werden konnten. Nach der letzten Meßpunkteinstellung wurde die Anlage mit der in Kapitel 7.1.5 geschilderten Weise abgefahren. Die eingesetzten Katalysatoren sind in Abbildung 10-56 aufgeführt. Das Versuchsprogramm wurde für Vergleichszwecke auch ohne Heterogenkatalysator vollzogen.

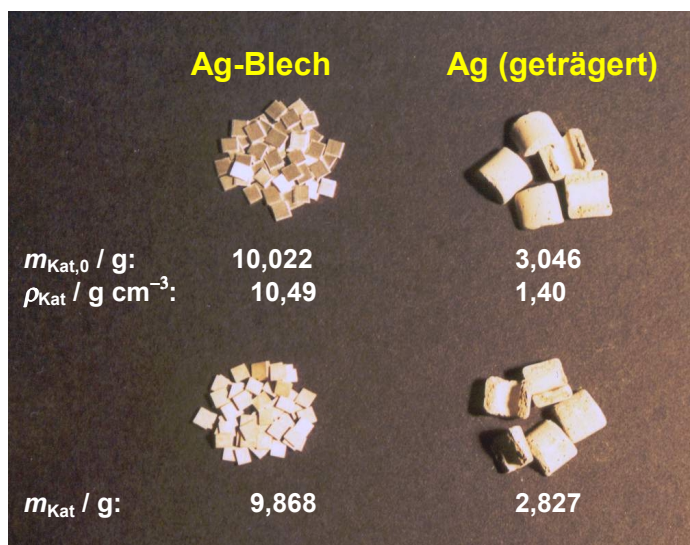


Abb. 10-56: Abbildungen der eingesetzten Katalysatoren bei der heterogen katalysierten Partialoxidation von Propylen in unter- und überkritischem Wasser jeweils vor (oben) und nach (unten) dem Versuchsprogramm.

Als Produkte traten die gleichen auf, die für die Reaktion ohne Heterogenkatalysatoren gefunden wurden. (s. Tabelle 10-16). Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse erfolgt auch hier in erster Linie nur für die Hauptprodukte. Auch hier tritt bei einigen Meßeinstellungen eine gelbweiße Trübung der wäßrigen Reaktoraussträge auf. Oft bildete sich hierbei zusätzlich eine zweite flüssige gelbgrüne Phase oberhalb der wäßrigen Phase aus (s. Abb. 10-55). Diese Phänomene sind wiederum auf die Bildung von niederkettigen Polymeren aus Propylen und auch Polypropylenglykolen zurückzuführen.

Die Ergebnisse sind im Anhang 13.5.8 tabellarisch und grafisch dargestellt. Die erhaltenen Umsätze, Selektivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten können hinsichtlich Temperatur-, Druck-, Feedmassenstrom/Verweilzeit-Variation, Änderung des Stöchiometrieverhältnisses und der eingesetzten Katalysatoren verglichen werden.

Der Umsatz an Sauerstoff beträgt lediglich bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators bei den beiden niedrigsten Temperatureinstellungen (300 und 325 °C) weniger als 100 %. Bei allen anderen Meßeinstellungen wird stets ein vollständiger Sauerstoffumsatz erreicht.

Die Einflüsse, die die Reaktionsparameter auf den Umsatz an Propylen ausüben, sind sehr unterschiedlich. Bei der Temperaturvariation werden maximale Umsätze an Propylen zwischen 350 und 375 °C erhalten. Bei der Druckvariation wird vom niedrigsten (20 MPa) zum höchsten Druck (35 MPa) eine Umsatzsteigerung von ca. 10 % erzielt. Die Variation des Feedmassenstroms von 50 bis 150 g min<sup>-1</sup> (dies entspricht einer Verweilzeitvariation von 3,4 bis 1,1 s) führt zu keiner signifikanten Änderung von  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$ .

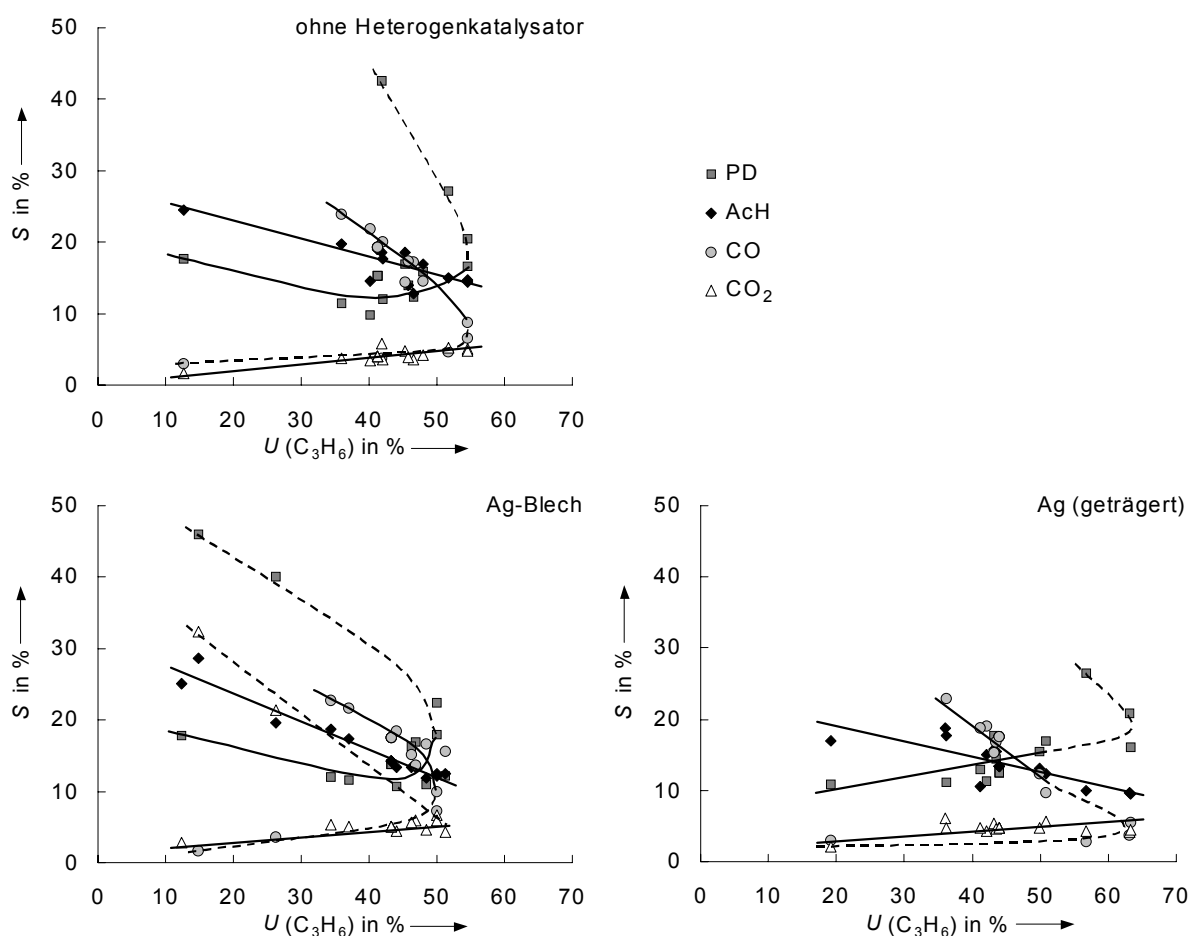
Den größten Einfluß auf  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  übt das Stöchiometrieverhältnis aus. Bei einem Überschuß an Sauerstoff im Feed ( $X = 0,5$ ) beträgt  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  ca. 90 %. Mit steigendem Stöchiometrieverhältnis (das Sauerstoffangebot nimmt ab) fällt der Umsatz erwartungsgemäß. Bei stöchiometrischer Fahrweise im Hinblick auf die Bildung von 1,2-Propandiol ( $X = 2$ ) beträgt  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  nur noch etwa die Hälfte (45 %), bei weiterer Erhöhung auf  $X = 8$  nur noch 12 bis 19 %. Ein deutlicher Einfluß der verwendeten Katalysatoren auf den Umsatz an Propylen ist nur bei der Temperaturvariation bis 350 °C feststellbar. Hier steigt  $U(\text{C}_3\text{H}_6)$  in der Reihe: Ag-Blech < ohne Heterogenkatalysator < Ag (geträgert).

Die Selektivitäten der Produkte sind hauptsächlich durch die Temperatur und das Stöchiometrieverhältnis beeinflussbar. Die Variation des Feedmassenstroms (bzw. der Verweilzeit) und des Drucks führt nur zu geringen Änderungen (mit steigendem Druck nehmen die Selektivitäten  $S(\text{CO})$ ,  $S(\text{HCHO})$  und  $S(\text{MeOH})$  ab). Eine Erhöhung des Stöchiometrieverhältnisses wirkt sich auf  $S(\text{PD})$ ,  $S(\text{HCHO})$ ,  $S(2\text{-PrOH})$  und vor allem auf  $S(\text{AcH})$  positiv aus, auf  $S(\text{MeOH})$ ,  $S(\text{CO})$ , die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe und vor allem auf  $S(\text{CO}_2)$  negativ.

Ein Einfluß der Katalysatoren auf die Selektivitäten ist auch nur deutlich bei der Temperaturvariation bis 350 °C zu sehen. Während im Allgemeinen eine Temperaturerhöhung die Selektivitäten  $S(\text{HCHO})$ ,  $S(\text{MeOH})$ , der Kohlenwasserstoffe und vor allem  $S(\text{CO})$  erhöht, verringern sich hierbei die Selektivitäten  $S(\text{PD})$ ,  $S(\text{AcH})$  und  $S(2\text{-PrOH})$ .  $S(\text{CO}_2)$  bleibt hierbei in etwa konstant. Bei Verwendung des Ag-Blechkatalysators läßt sich bis zu einer Temperatur von 350 °C  $S(\text{PD})$ ,  $S(\text{AcH})$ ,  $S(\text{HCHO})$ ,  $S(\text{MeOH})$  und  $S(\text{CO}_2)$  steigern. Der geträgerte Ag-

Katalysator erbringt hierbei ähnliche, oft etwas geringere Selektivitäten als die Reaktion ohne Heterogenkatalysator. Für das Zielprodukt 1,2-Propandiol wird eine maximale Selektivität von 46 % erhalten (unter Verwendung des Ag-Blech-Katalysators bei  $T = 300\text{ °C}$ ,  $p = 30\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100\text{ g min}^{-1}$  und  $X = 2$ ).

Die für die untersuchten Systeme erstellten Selektivität-Umsatz-Verläufe der Hauptprodukte und von  $\text{CO}_2$  sind in Abbildung 10-57 dargestellt.



**Abb. 10-57:** Selektivität-Umsatz-Diagramme der untersuchten Systeme im Parameterraum:  $T = 300\text{...}425\text{ °C}$ ,  $p = 20\text{...}35\text{ MPa}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 50\text{...}150\text{ g min}^{-1}$  und  $X = 2\text{...}8$  ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1\text{ %}$ ). Unterbrochen gezeichnete Kurven sind Selektivitätsverläufe für unterkritische Temperaturen. Erläuterungen dazu s. Text.

Die  $S$ - $U$ -Verläufe müssen getrennt für den unterkritischen und überkritischen Temperaturbereich betrachtet werden. Im unterkritischen Temperaturbereich findet mit steigendem Umsatz ein starker Rückgang der Selektivität von 1,2-Propandiol statt. Die Selektivität von  $\text{CO}$  steigt hingegen leicht an. Auch im überkritischen Temperaturbereich sinkt  $S(\text{PD})$  mit steigendem

Umsatz und auch  $S(\text{CO})$  fällt in diesem Bereich ab. Während hier CO das Hauptprodukt der Reaktion ist, wird im unterkritischen Temperaturbereich 1,2-Propandiol als Hauptprodukt gebildet. Die Selektivitätsverläufe gehen beim Übergang vom unterkritischen zum überkritischen Temperaturbereich ineinander fließend über.

Für  $S(\text{AcH})$  und  $S(\text{CO}_2)$  ist eine Aufteilung in die zwei Temperaturbereiche nicht notwendig, da deren Verläufe in beiden identisch sind. Mit steigendem Umsatz nimmt  $S(\text{AcH})$  zu und  $S(\text{CO}_2)$  ab. Eine Ausnahme davon ist nur bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators festzustellen. Hier werden bei niedrigen Umsätzen für den unterkritischen Temperaturbereich hohe Werte für  $S(\text{CO}_2)$  gefunden (hier wird Sauerstoff noch nicht vollständig umgesetzt). Bei Verwendung des geträgerten Ag-Katalysators ist der Übergangsbereich zu tieferen Temperaturen verschoben.

Mit fallendem Feedmassenstrom (entsprechend einer steigenden Verweilzeit) und Erhöhung des Sauerstoffangebotes im Feed fallen die Raum-Zeit-Ausbeuten sämtlicher Produkte. Mit steigendem Druck läßt sich  $RZA(PD)$  erhöhen, die Raum-Zeit-Ausbeuten der anderen Haupt- und Nebenprodukte zeigen hierbei keine Beeinflußbarkeit oder nehmen geringfügig ab. Bei der Temperaturvariation von 300 bis 425 °C nimmt  $RZA(PD)$  ab. Ausnahme: bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators steigt  $RZA(PD)$  zwischen 300 und 325 °C an. Steigern lassen sich durch eine Temperaturerhöhung die Raum-Zeit-Ausbeuten von CO, Formaldehyd, Methanol und der Kohlenwasserstoffe.  $RZA(AcH)$  und  $RZA(CO_2)$  bleiben in etwa konstant.

Da die Raum-Zeit-Ausbeuten bei den verwendeten Katalysatoren und der Reaktion ohne Heterogenkatalysator im Allgemeinen sehr ähnlich sind, ist eine Aufreihung nach tendenziell steigenden Werten wie bei der Methanoxidation nicht möglich.

Für  $RZA(PD)$  und  $RZA(2-PrOH)$  werden Maximalwerte bei niedrigen Temperaturen erzielt; für  $RZA(AcH)$  und  $RZA(HCHO)$  im Allgemeinen bei der Meßeinstellung mit dem höchsten Feedmassenstrom und für die übrigen Substanzen, die in Tabelle 10-17 angegeben sind, beim niedrigsten Stöchiometrieverhältnis.

**Tabelle 10-17: Maximal erzielte Raum-Zeit-Ausbeuten für die wichtigsten Haupt- und Nebenprodukte in mol h<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup>.**

Produkt	ohne Het.-Kat.	Ag-Blech	Ag (geträgert)
1,2-Propandiol (PD)	<b>36,5<sup>1)</sup></b>	24,4 <sup>1)</sup>	35,6 <sup>1)</sup>
Acetaldehyd (AcH)	27,3 <sup>2)</sup>	<b>28,3<sup>2)</sup></b>	24,3 <sup>3)</sup>
CO	160,4 <sup>4)</sup>	181,7 <sup>4)</sup>	<b>203,2<sup>4)</sup></b>
CO <sub>2</sub>	137,8 <sup>4)</sup>	144,4 <sup>4)</sup>	<b>146,0<sup>4)</sup></b>
HCHO	25,8 <sup>2)</sup>	26,5 <sup>2)</sup>	<b>29,1<sup>2)</sup></b>
Methanol (MeOH)	28,1 <sup>4)</sup>	32,1 <sup>4)</sup>	<b>38,8<sup>4)</sup></b>
2-Propanol (2-PrOH)	<b>8,8<sup>1)</sup></b>	5,6 <sup>1)</sup>	7,8 <sup>1)</sup>
Kohlenwasserstoffe	35,0 <sup>4)</sup>	39,6 <sup>4)</sup>	<b>45,2<sup>4)</sup></b>

1) bei  $T = 300...350$  °C,  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100$  g min<sup>-1</sup> und  $X = 2$ ,

2) bei:  $T = 425$  °C,  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 150$  g min<sup>-1</sup> und  $X = 2$ ,

3) bei:  $T = 425$  °C,  $p = 35$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100$  g min<sup>-1</sup> und  $X = 2$ ,

4) bei:  $T = 425$  °C,  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100$  g min<sup>-1</sup> und  $X = 0,5$ .



Für die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina wird der in Kapitel 10.4.2.1 bestimmte Wert  $\alpha = 0,21$  verwendet; für  $\beta = 0,3$ .<sup>[238]</sup> Da bei den Versuchsprogrammen Sauerstoff vollständig umgesetzt wird (mit Ausnahme der Messungen bei 300 und 325 °C im Falle des Ag-Blech-Katalysators), können  $E_A$  und  $\Delta V^\ddagger$  nur auf Basis von  $k(\text{C}_3\text{H}_6)$  bestimmt werden.

Mit der Temperaturvariation, die in dem verwendeten Versuchsprogramm enthalten ist, wurden nach Gleichung (9-50) scheinbare Aktivierungsenergien berechnet. Die Ergebnisse beinhaltet Tabelle 10-18. Der untersuchte Temperaturbereich zwischen 300 und 425 °C wurde hierbei in drei Temperaturintervalle unterteilt.

**Tabelle 10-18: Scheinbare Aktivierungsenergien im Temperaturbereich 300 bis 425 °C;  $p = 30$  MPa,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100 \text{ g min}^{-1}$  und  $X = 2$  ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 1 \%$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5 \%$ ).**

T-Intervall		ohne Het.-Kat.	Ag-Blech	Ag (geträgert)
300...350 °C	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	19	78	16
	$BM$	0,95	1,00	1,00
	$\log (A/A^*)$	4,14	9,06	4,08
350...375 °C	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	0
	$BM$	1,00	1,00	1,00
	$\log (A/A^*)$	2,52	2,52	2,70
375...425 °C	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	-25	-13	-20
	$BM$	0,99	1,00	0,95
	$\log (A/A^*)$	0,50	1,50	0,99

*BM*: Bestimmtheitsmaß.

Die scheinbaren Aktivierungsenergien sind im gesamten Temperaturbereich niedrig. Vom niedrigsten zum höchsten Temperaturintervall findet ein Wechsel von positiven zu negativen Werten statt. Im Temperaturintervall 300 bis 350 °C bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators ist  $E_A$  mit  $78 \text{ kJ mol}^{-1}$  am größten. Hier beträgt der Umsatz an Sauerstoff noch nicht 100 %.

Mit Hilfe der Druckvariation im Versuchsprogramm können nach Gleichung (9-51) Aktivierungsvolumina berechnet werden. Die Ergebnisse beinhaltet Tabelle 10-19.

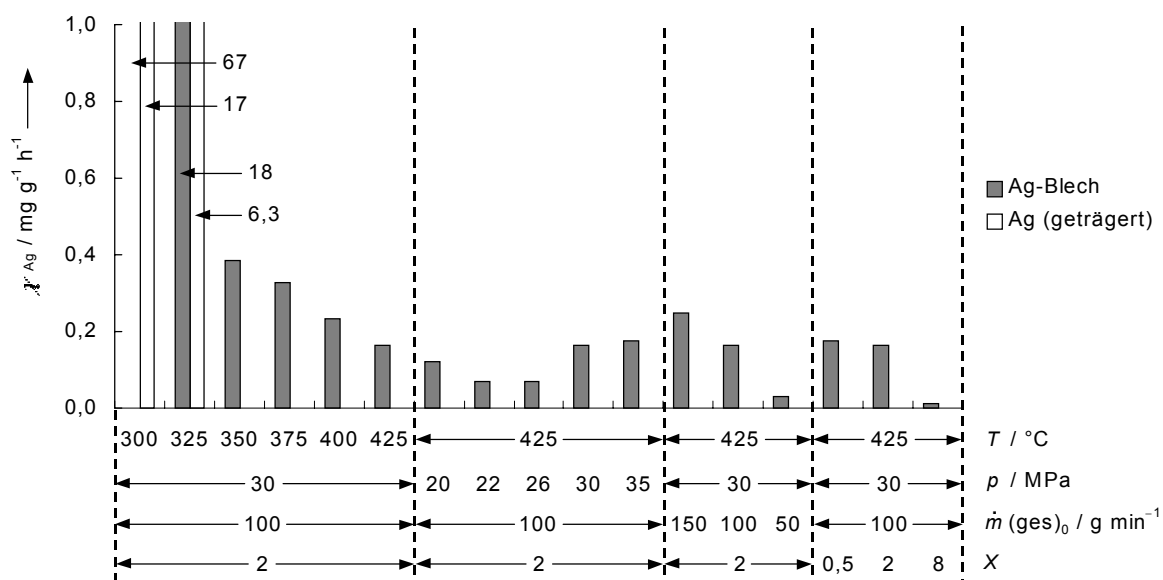
**Tabelle 10-19: Aktivierungsvolumina im Druckintervall 20 bis 35 MPa;  $T = 425\text{ °C}$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0 = 100\text{ g min}^{-1}$  und  $X = 2$  ( $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0 = 2\text{ %}$ ,  $x(\text{O}_2)_0 = 0,5\text{ %}$ ).**

	ohne Het.-Kat.	Ag-Blech	Ag (geträgert)
$-\Delta V^\ddagger / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	120	132	167
<i>BM</i>	0,96	0,99	0,95

*BM*: Bestimmtheitsmaß.

Auch die Aktivierungsvolumina sind mit Betragswerten zwischen 120 und 167  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  niedrig. Sie steigen in folgender Reihe: ohne Het.-Kat. < Ag-Blech < Ag (geträgert).

Bei Verwendung der silberhaltigen Heterogenkatalysatoren traten neben  $\text{Ag}^+$ -Ionen in den flüssigen Reaktoraussträgen vereinzelt in Spuren Chrom und Nickelionen auf, die auf die Korrosion des Reaktormaterials Inconel 625<sup>®</sup> zurückzuführen sind. Meßwerte und berechnete spezifische Abtragsraten  $\chi_{\text{Ag}}$  nach Gleichung (9-52)) sind im Anhang 13.5.8 aufgeführt, die Ergebnisse beinhaltet Abbildung 10-58.



**Abb. 10-58:** Spezifische Abtragsraten von Silber bei den Katalysatoren: Ag-Blech, und Ag (geträgert) in Abhängigkeit der Parameter im verwendeten Versuchsprogramm.

Haupteinfluß auf die spezifische Abtragsrate von Silber hat die Temperatur.  $\chi_{\text{Ag}}$  nimmt mit steigender Temperatur von hohen Werten bei 300 °C auf sehr niedrige Werte bei 350 °C ab. Bei Verwendung des geträgerten Ag-Katalysators liegt die Silberionenkonzentration ab einer Temperatur von 350 °C unterhalb der Nachweisgrenze ( $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Auch bei den anderen Parametervariationen sind hier keine  $\text{Ag}^+$ -Ionen in den flüssigen Reaktoraussträgen detektierbar. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 425 °C ist im Falle des Ag-Blechkatalysators nur noch ein geringe Abnahme von  $\chi_{\text{Ag}}$  festzustellen. Die Einflüsse, die Druck, Feedmassenstrom und Stöchiometrie auf  $\chi_{\text{Ag}}$  haben, sind geringer. Bei einer Druckerhöhung (verbunden mit einer Zunahme der Verweilzeit) nimmt  $\chi_{\text{Ag}}$  tendenziell leicht zu. Eine Vergrößerung des Feedmassenstroms führt zur Zunahme von  $\chi_{\text{Ag}}$  (stärkere Beanspruchung des Katalysatormaterials, durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit). Eine Erhöhung des Stöchiometrieverhältnisses führt zu geringeren spezifischen Abtragsraten. Der Gesamtmassenverlust nach der Expositionszeit von 11 h beträgt für den Ag-Blech-Katalysator 981 mg (entspricht 9,8 %) und den geträgerten Ag-Katalysator 219 mg (entspricht 7,2 %) (s. Abb. 10-56).

#### 10.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Partialoxidation von Propylen in überkritischem Wasser führt im Gegensatz zur Oxidation von Methanol und Methan zu einer Vielzahl an Produkten. Propylen ist als  $C_3$ -Baustein mit seiner Doppelbindung und drei aciden Wasserstoffatomen wesentlich reaktiver als Methanol und Methan. Als **Hauptprodukte** werden das gewünschte Zielprodukt **1,2-Propandiol** sowie **Acetaldehyd** und **CO** gebildet. Als Nebenprodukte treten hauptsächlich Formaldehyd, Methanol,  $CO_2$  sowie Kohlenwasserstoffe auf. Eine oxidative Dehydrierung des Propylens zu Acrolein, wie sie bei der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion stattfindet,<sup>[239, 240]</sup> konnte nicht festgestellt werden. Außer Allylalkohol und Ethylen, die in geringen Mengen gebildet werden, konnten keine Produkte mit einer  $C=C$ -Doppelbindung gefunden werden. Im Vergleich zur Partialoxidation von Methanol und Methan tritt Wasser hier nicht nur als Lösungsmittel sondern auch als Reaktant auf.

Die Ergebnisse der sieben Meßreihen zur Partialoxidation von Propylen ohne Heterogenkatalysator (s. Kap. 10.4.2) zeigen, daß für die **Bildung von 1,2-Propandiol** primär eine niedrige Reaktionstemperatur wichtig ist. Bei der niedrigsten Temperatureinstellung von 300 °C wird eine Selektivität > 40 % erhalten. Bei noch geringerer Reaktionstemperatur ist mit einer weiteren Selektivitätssteigerung zu rechnen. Des weiteren läßt sich die Selektivität zu 1,2-Propandiol durch eine Erhöhung der Feedkonzentration und des Drucks steigern. Auch ein unterschüssiges Sauerstoffangebot wirkt selektivitätsfördernd.

Bei einem Stöchiometrieverhältnis von  $X=2$  ist bei einer Temperatur- und Druckvariation der Umsatz an Sauerstoff vollständig, wohingegen der Umsatz an Propylen hierbei Schwankungen unterworfen ist (s. Kap. 10.4.2.2 und 10.4.2.3). Diese Schwankungen beruhen auf der **Bildung von Polymeren**, was zur Trübung der flüssigen Reaktoraussträge sowie zur Ausbildung einer zweiten flüssigen gelbgrünen Phase führt. Diese Polymerbildung wird durch eine Drucksteigerung, eine Erhöhung der Feedkonzentration und des Stöchiometrieverhältnisses sowie durch eine Temperaturniedrigung gefördert.

**Bei niedrigen Propylenumsätzen** entsteht vorwiegend auch **Acetaldehyd**, **bei hohen Umsätzen** ist **CO** das **Hauptprodukt** der Reaktion. Durch eine hohe Temperatur und ein hohes Sauerstoffangebot wird die Selektivität zu CO gefördert. Letztere Parametervariation ist auch

förderlich für die Selektivität von  $\text{CO}_2$ . Eine Temperatursteigerung wirkt hier allerdings selektivitätsverringend.

Die qualitativen **Auswirkungen auf die Selektivitäten** der Haupt- und wichtigsten Nebenprodukte, die bei einer Erhöhung der Reaktionsparameter auftreten, sind in Tabelle 10-20 zusammengefaßt.

**Tabelle 10-20: Auswirkungen auf die Selektivitäten der Haupt- und wichtigsten Nebenprodukte bei der Partialoxidation von Propylen ohne Verwendung eines Heterogenkatalysators bei einer Erhöhung der Reaktionsparameter (s. Kap. 10.4.2).**

Produkt	$x(\text{ges})_0$	$X$	$T$	$p$ <sup>1)</sup>	$\tau$ bzw. $\dot{m}(\text{ges})_0$ <sup>2)</sup>
1,2-Propandiol	+	Max	–	+	o
Acetaldehyd	–	Max	Max	–	o
Kohlenmonoxid	–	–	+	–	+
Formaldehyd	–	Max	+	–	o
Methanol	+	–	Max	–	o
2-Propanol	+	Max	–	o	o
Kohlendioxid	o	–	–	o	+
Kohlenwasserstoffe <sup>3)</sup>	o	– <sup>4)</sup>	+	o	+

1) Der Selektivitätsverlauf der Produkte verläuft bei einer  $p$ -Variation invers zum Umsatzverlauf an Propylen.

2) Verweilzeiterhöhung bzw. Feedmassenstromerniedrigung.

3) Methan, Ethan, Ethylen und Propan.

4) Die Selektivität von Propan steigt, die der anderen Kohlenwasserstoffe fällt.

+: positiver Einfluß, –: negativer Einfluß, o: praktisch kein Einfluß, Max: Ausbildung eines Maximums.

Ein deutlicher **Einfluß der verwendeten Katalysatoren (Ag-Blech und Ag (geträgert))** ist bei dem durchgeführten Versuchsprogramm lediglich **bei Temperaturen  $< 375^\circ\text{C}$**  feststellbar (s. Kap. 10.4.3). Hier läßt sich durch Verwendung des Ag-Blech-Katalysators die Selektivität zum gewünschten 1,2-Propandiol steigern, gleichzeitig ist dies aber mit einem Rückgang des Propylenumsatzes und einer Selektivitätserhöhung für das Totaloxidaionsprodukt  $\text{CO}_2$  verbunden. Der Einsatz des geträgerten Ag-Katalysators führt zu den gegenteiligen Effekten. Hier wird der Umsatz gesteigert und die Selektivität von 1,2-Propandiol verringert. Bei anderen Variationen ( $p$ ,  $\dot{m}(\text{ges})_0$  und  $X$ ) treten aufgrund der hierbei vorliegenden Temperatureinstellung von  $425^\circ\text{C}$  nur sehr geringe Unterschiede zur Reaktion ohne Heterogenkatalysator auf.

Das Selektivität-Umsatz-Verhalten ist getrennt für den unterkritischen und überkritischen Temperaturbereich zu betrachten. Eine hohe Selektivität von 1,2-Propandiol ( $> 40\%$ ) wird im unterkritischen Temperaturbereich bei der Reaktion ohne Heterogenkatalysator und Umsätzen an Propylen  $< 45\%$  erhalten. Der Übergang in den überkritischen Temperaturbereich, die Verwendung der Katalysatoren sowie Propylenumsätze  $> 45\%$  führen zu deutlichen Einbußen für  $S(\text{PD})$ . Auch bei dieser Reaktion tritt für das gewünschte Zielprodukt eine **Selektivität-Umsatz-Problematik** auf.

Die maximal erzielte Raum-Zeit-Ausbeute an 1,2-Propandiol ( $36 \text{ mol h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ) liegt **in der Größenordnung der industriellen Raum-Zeit-Ausbeute** ( $4\text{...}36 \text{ mol h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ , Reaktion Propylenoxid zu 1,2-Propandiol)<sup>[88, 226]</sup>

Die **scheinbaren Aktivierungsenergien** sind im Temperaturbereich 300 bis 475 °C nicht konstant. Dieser Bereich mußte in mehrere Temperaturintervalle unterteilt werden, für die getrennt scheinbaren Aktivierungsenergien bestimmt wurden. Insbesondere fällt hierbei ein Wechsel von positiven zu negativen scheinbaren Aktivierungsenergien beim Übergang von unter- zu überkritischen Temperaturen auf. Bei Temperaturen  $> 425\text{ °C}$  finden weitere Vorzeichenwechsel für  $E_A$  statt. Dieses Verhalten läßt auf Änderungen im Reaktionsmechanismus schließen. Der Betrag der für die einzelnen Intervalle bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien ist im Allgemeinen niedrig ( $< 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Im Temperaturintervall 300 bis 350 °C liegt eine hohe scheinbare Aktivierungsenergie bei Verwendung des Ag-Blech-Katalysators vor ( $E_A = 78 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dieser Wert liegt in der Größenordnung der scheinbaren Aktivierungsenergie, die für die mit Silber katalysierte Gasphasenreaktion ermittelt wurde ( $E_A = 88\text{...}92 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[238, 241]</sup> In diesem unterkritischen Temperaturbereich werden die höchsten Raum-Zeit-Ausbeuten an 1,2-Propandiol erzielt. Eine nichtdissoziative Adsorption von Propylen auf der Katalysatoroberfläche in Form eines Single-Site-Ensembles mit Sauerstoff ist hier wahrscheinlich (s. Kap. 4.3.5). Koadsorbiertes Sauerstoff fungiert als Brönstedt-Base. Die heterogen katalysierte Epoxidation von Propylen verläuft sterisch bedingt ungünstiger als die Epoxidation von Ethylen.<sup>[242, 243]</sup> Bei der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion wird für die Geschwindigkeitskonstante der Totaloxidation ein zehnmal so hoher Wert ermittelt wie für die Epoxidation.<sup>[244]</sup>

Im Temperaturbereich 375 bis 425 °C sind die ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien schwach negativ ( $E_A = -13 \dots -30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Hier kommt eine Überlagerung mit einer exothermen Reaktionsenthalpie zum Tragen, die von einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht bei der Bildung von Polymeren aus Propylen herrührt.<sup>[245, 246]</sup> Polymerisate wurden im Produktstrom gefunden. Insgesamt ist mit einem komplizierten Reaktionsmechanismus zu rechnen, auf den auch die gebrochenen partiellen Reaktionsordnungen für Propylen ( $\alpha = 0,21 \pm 0,08$ ) und Sauerstoff ( $\beta = 0,3$ ) hinweisen.<sup>[238]</sup>

Der **Betrag des Aktivierungsvolumens** bei unvollständigem Sauerstoffumsatz ist wesentlich höher ( $-\Delta V^\ddagger = 2540 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) als bei vollständigem Umsatz ( $-\Delta V^\ddagger = 118 \dots 687 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Eine Beschleunigung der Reaktion durch eine Druckerhöhung ist somit vor allem bei einem höheren Stoffmengenanteil von Sauerstoff im Feed möglich.

Die **Korrosion** der verwendeten Katalysatoren ist im Vergleich zur Methanoxidation infolge des höheren Sauerstoffanteils höher. Im unterkritischen Temperaturbereich bei 300 °C werden die höchsten spezifischen Abtragsraten von Silber ermittelt.

## 10.5 Korrosion in unter- und überkritischem sauerstoffhaltigem Wasser

Zur Untersuchung der Korrosionserscheinungen an den als Katalysatoren verwendeten Metallblechen Ag und Au/Ag in unter- und überkritischem Wasser wurden in einer dafür vorgesehenen Apparatur Langzeitversuche (s. Kap. 6.3 und 7.2) durchgeführt. Zusätzlich wurde hierbei eine Silber-Kupfer-Legierung getestet (Cu-Gehalt: 8 % (g g<sup>-1</sup>)).

Bei allen Messungen betrug die Versuchsdauer  $t = 65 \pm 1$  h und der Druck  $p = 25 \pm 0,5$  MPa. Der Volumenstrom der den Autoklaven verlassenden Flüssigkeit wurde über den Pumpenhub auf  $\dot{V}(\text{Fl}) = 250 \pm 30$  mL h<sup>-1</sup> eingestellt. Die Konzentration der als Sauerstofflieferant verwendeten Wasserstoffperoxidlösung betrug  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \pm 0,2$  %. Nach vollständiger Zersetzung in der Vorheizung entstand daraus eine sauerstoffhaltige wäßrige Lösung mit einem Sauerstoffgehalt  $w(\text{O}_2)_0 = 1,41 \pm 0,10$  %. Dies entspricht einem Stoffmengenanteil von  $x(\text{O}_2)_0 = 0,80 \pm 0,06$  %. Mit den Metallen Ag-Blech und Ag/Cu-Blech wurden mit diesen Parametereinstellungen 6 bzw. 5 Versuche bei Temperaturen von  $T = 330$  bis  $450$  °C vollzogen. Mit dem Au/Ag-Blech wurden Messungen bei  $330$  und  $450$  °C durchgeführt.

Nach  $20 \pm 3$  h,  $40 \pm 3$  h und kurz vor Ende der Versuchsdauer wurden Proben des flüssigen Autoklavenaustrages entnommen und dessen Volumenstrom gemessen. Nach Bestimmung des Silber- und Chromgehaltes in diesen drei Proben (s. Kap. 8.6 und 8.7) wurden die spezifischen Abtragsraten  $\chi_{\text{Ag}}$  und  $\chi_{\text{Cr}}$  ermittelt (Gl. 9-52). Die Mittelwertbildung führt zu den in Abbildung 10-59 dargestellten Kurvenverläufen. Zeitabhängige spezifische Abtragsraten konnten bei diesen Messungen nicht festgestellt werden. Die Mittelwerte der Meßwerte und der berechneten spezifischen Abtragsraten finden sich im Anhang 13.6; die entsprechenden Daten für die einzelnen Proben bei Wolf.<sup>[247]</sup>

Für das Ag-Blech und Ag/Cu-Blech sind Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Abtragsraten feststellbar. Bei einer Temperaturerhöhung steigen  $\chi_{\text{Ag}}$  und  $\chi_{\text{Cr}}$  zunächst, erreichen um  $370$  °C maximale Werte und fallen bis  $450$  °C auf sehr niedrige Werte ab. Die Werte für das Ag/Cu-Blech sind im unterkritischen Temperaturbereich immer höher als für das Ag-Blech. Im überkritischen Temperaturbereich sind die spezifischen Abtragsraten für beide Bleche gleich. Für das Au/Ag-Blech ist kein Unterschied bei  $330$  und  $450$  °C festzustellen.



Im ganzen betrachtet sind die spezifischen Abtragsraten niedrig, was hauptsächlich mit der geringen Strömungsgeschwindigkeit im Autoklaven zu erklären ist. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten werden deutlich größere Werte erhalten (s. Abb. 10-20 und 10-58).

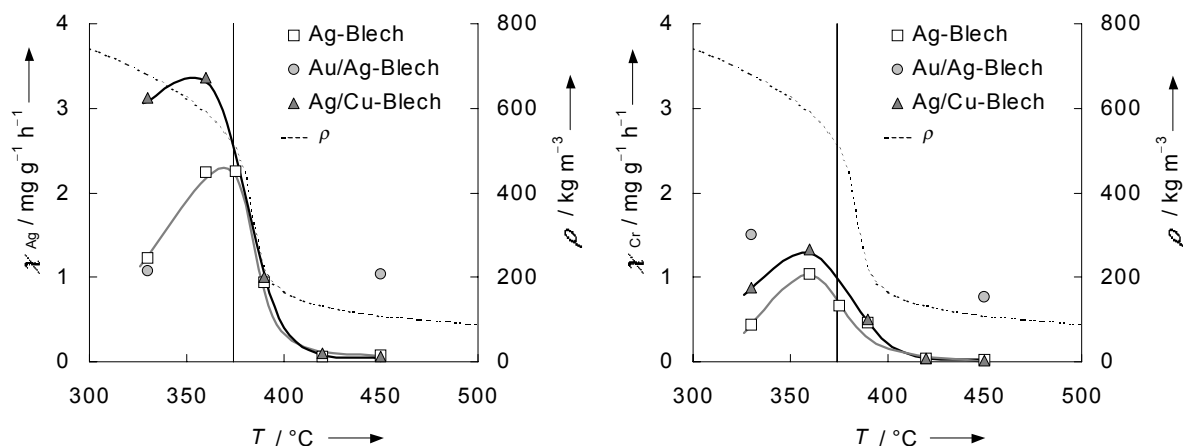


Abb. 10-59: Spezifische Abtragsraten (s. Kap. 9.2) bei den untersuchten Metallblechen in Abhängigkeit der Temperatur;  $t = 65 \pm 1$  h,  $p = 25 \pm 0,5$  MPa,  $\dot{V}(\text{Fl}) = 250 \pm 30$  mL h<sup>-1</sup> und  $x(\text{O}_2)_0 = 0,80 \pm 0,06$  %.

**Links:** Auftragung von  $\chi_{\text{Ag}}$  **Rechts:** Auftragung von  $\chi_{\text{Cr}}$ . Die senkrechten Linien kennzeichnen die kritische Temperatur von Wasser bei 374 °C. Für Vergleichszwecke ist jeweils die Dichte von Wasser im Temperaturbereich 300 bis 500 °C angegeben (unterbrochen gezeichnete Kurve).

Im Vergleich zu den Versuchen im Treibstrahlkreislaufreaktor fand hier oft eine deutliche Gelbfärbung der flüssigen Austräge statt, die auf Chrom(VI)-Ionen vom Autoklavenmaterial Inconel 625<sup>®</sup> zurückzuführen ist. Dieser Chromabtrag hängt mit dem Silberabtrag aus den Metallblechen zusammen, da zum einen bei den Temperatureinstellungen hohe Werte für  $\chi_{\text{Cr}}$  erhalten werden, bei denen auch  $\chi_{\text{Ag}}$  hoch ist. Zum anderen waren die flüssigen Autoklavenausströgen bei Messungen mit nichtsilberhaltigen Blechen farblos. Chrom(VI)-Ionen sind hier nur in Spuren vorhanden.<sup>[247]</sup> Silber drängt somit das unedlere Chrom in Lösung. Des weiteren ist an Teilen der Innenwand des Autoklaven am Versuchsende eine Silberschicht sichtbar. Diese ist vor allem im unterkritischen Temperaturbereich besonders stark ausgebildet.

Wird der Massenverlust, der bei den Metallblechen im gesamten Zeitraum einer Messung auftrat ( $t = 65 \pm 1$  h), gegen die Temperatur aufgetragen, so ergibt sich das in Abbildung 10-60 dargestellte Diagramm. Während bei Verwendung des Au/Ag-Blechs kein Massenverlust sowohl bei 330 als auch bei 450 °C feststellbar ist, tritt bei den anderen Blechen ein zum Teil erheblicher Massenverlust auf.

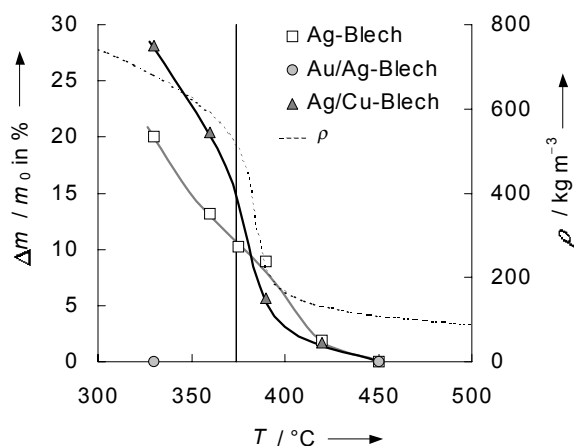


Abb. 10-60: Massenverlust der Metallbleche in % in Abhängigkeit der Temperatur;  $t = 65 \pm 1$  h,  $p = 25 \pm 0,5$  MPa,  $\dot{V}(\text{Fl}) = 250 \pm 30$  mL  $\text{h}^{-1}$  und  $x(\text{O}_2)_0 = 0,80 \pm 0,06$  %. Die senkrechte Linie kennzeichnet die kritische Temperatur von Wasser bei  $374^{\circ}\text{C}$ . Für Vergleichszwecke ist die Dichte von Wasser im Temperaturbereich 300 bis  $500^{\circ}\text{C}$  angegeben (unterbrochen gezeichnete Kurve).

Die erhalten Kurvenverläufe sind mit dem Dichteverlauf von Wasser im untersuchten Temperaturbereich korrelierbar. Im unterkritischen Temperaturbereich bei hoher Dichte (hohe Teilchenkonzentration) ist der Massenabtrag hoch, im überkritischen Temperaturbereich bei geringer Dichte niedrig. Bei einer Temperatur von  $450^{\circ}\text{C}$  tritt beim Ag-Blech und Ag/Cu-Blech kein meßbarer Massenverlust mehr auf. Eine Dichtekorrelation für die spezifischen Abtragsraten ist erst ab überkritischen Temperaturen gegeben (s. Abb. 10-59).<sup>[9]</sup>

Die Ergebnisse zeigen, daß im überkritischen Temperaturbereich ein Einsatz der untersuchten silberhaltigen Metalle als Katalysatoren für Partialoxidationen möglich ist. Sowohl die spezifischen Abtragsraten als auch die Massenverluste sind hier, vor allem für Temperaturen  $\geq 420^{\circ}\text{C}$ , nur gering. Beim Au/Ag-Blech findet auch im unterkritischen Temperaturbereich kein meßbarer Massenverlust statt. Die Charakterisierungen der Metallbleche hinsichtlich Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit finden sich bei Lappas.<sup>[9]</sup>

## 10.6 Dichten und Phasengrenzlinien überkritischer wäßriger Systeme

Die Bestimmung von Dichten und Phasengrenzlinien für die bei den Partialoxidationen verwendeten flüssigen organischen Edukte und wichtigsten Hauptprodukte geschah mit Hilfe der Hochdruck-Sichtzellenanlage (s. Kap. 6.4 und 7.3). Der Massenanteil der organischen Substanz betrug immer  $w(\text{org})_0 = 5\%$ . Dies entspricht den in Tabelle 10-21 angegebenen Stoffmengenanteilen. Außerdem wurden Phasengrenzlinien von Propylen/Wasser-Gemischen mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen an Propylen bestimmt.

**Tabelle 10-21: Auf Dichteverlauf und Phasengrenzlinien untersuchte wäßrige Systeme.**

System Wasser/	Summenformel	$w(\text{org})_0$ in %	$x(\text{org})_0$ in %
Methanol	$\text{CH}_4\text{O}$	5	2,88
Formaldehyd	$\text{CH}_2\text{O}$	5	3,06
1,2-Ethandiol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	5	1,50
1,2-Propandiol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	5	1,23
Acetaldehyd	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	5	2,11

Die Dichteverläufe der untersuchten Systeme für eine Temperatur von 400 °C sind in Abbildung 10-61 in Abhängigkeit des Drucks dargestellt. Anhang 13.7 enthält die zugehörigen nach Gleichung (9-54) berechneten Werte. Das benötigte scheinbare Volumen der Hochdruck-Sichtzelle (Gl. (9-53)), sowie Dichtebestimmungen bei weiteren Temperaturen finden sich in anderen Arbeiten.<sup>[248-250]</sup>

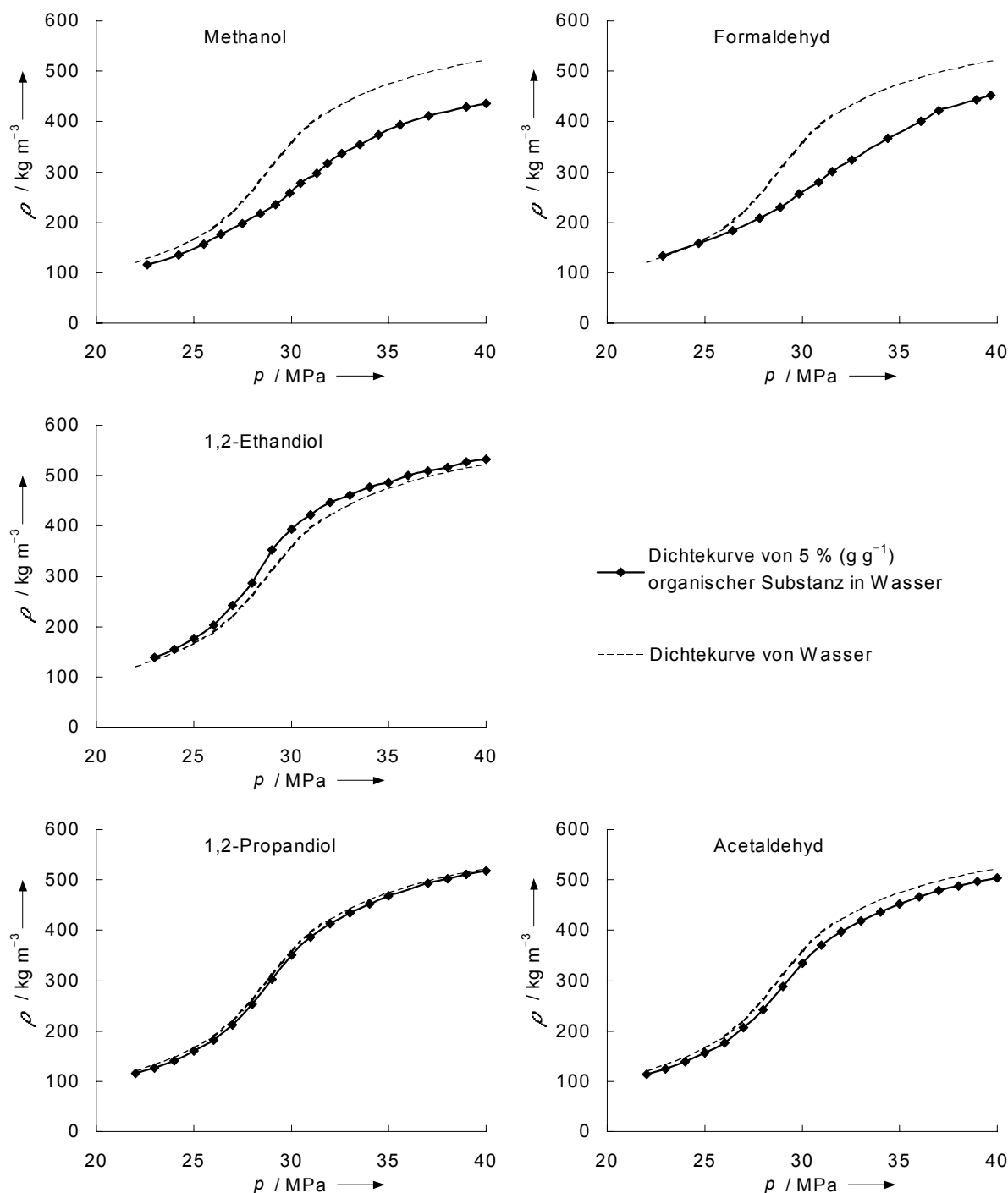


Abb. 10-61: Dichteverläufe der untersuchten Systeme ( $w(\text{org})_0 = 5\%$ ) bei  $400\text{ °C}$  in Abhängigkeit des Drucks im Vergleich zum Dichteverlauf von Wasser.<sup>[248-250]</sup>

Die Dichteverläufe der wäßrigen binären Systeme mit 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol und Acetaldehyd weisen nur geringe Abweichungen zum Dichteverlauf von Wasser auf. Bei Methanol/Wasser- und Formaldehyd/Wasser-Gemischen werden mit steigendem Druck die Dichten im Vergleich zu Wasser immer geringer. Ab  $40\text{ MPa}$  bleibt der Dichteunterschied konstant und beträgt ca.  $-90\text{ kg m}^{-3}$ .

Die Phasengrenzlinien der untersuchten Systeme beinhaltet Abbildung 10-62. Im Anhang 13.8 sind die zugehörigen Meßwerte angegeben.

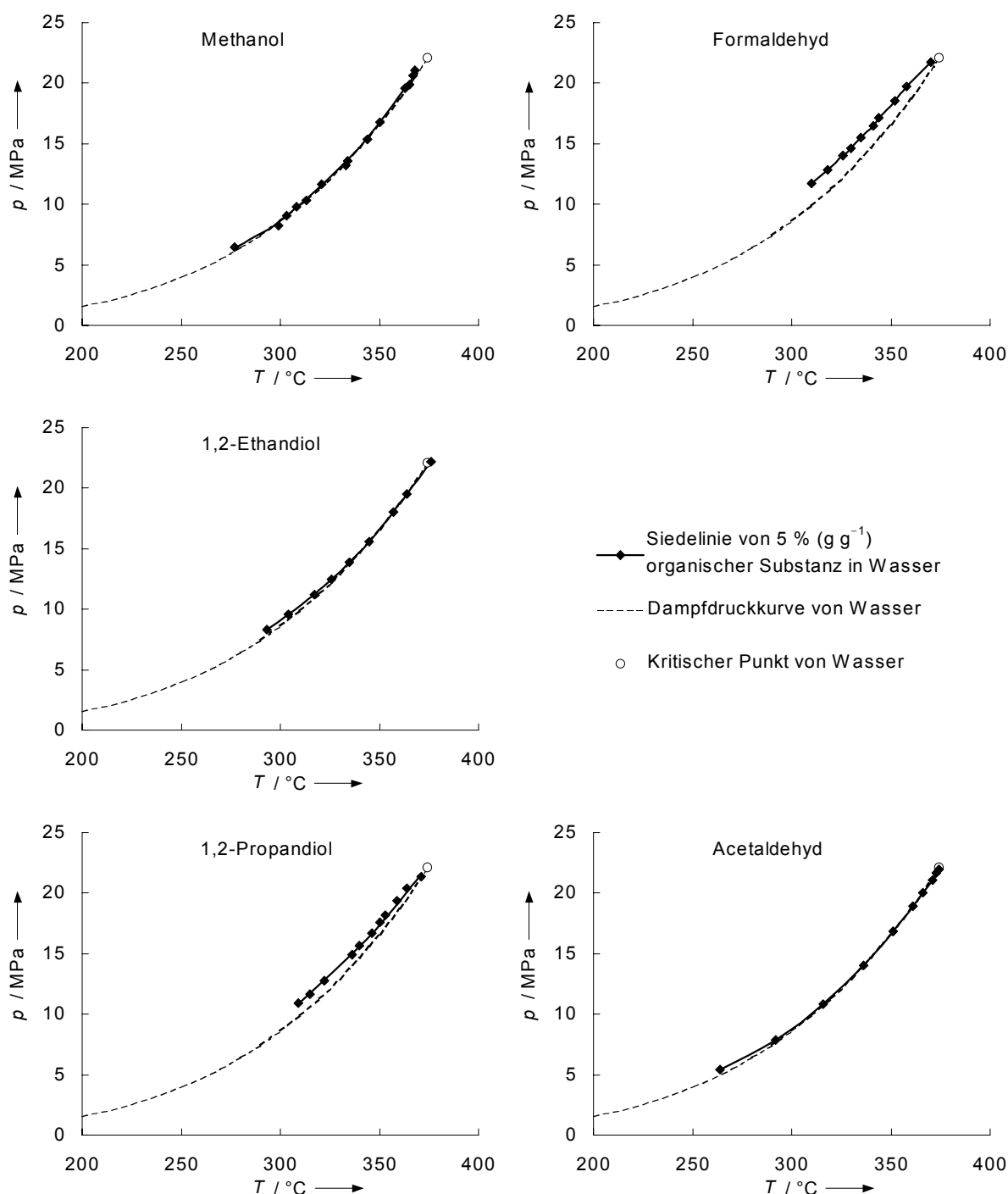


Abb. 10-62: Phasengrenzlinien zwischen dem zweiphasigen und flüssigen Gebiet (Siedelinien) für die untersuchten Systeme ( $w(\text{org})_0 = 5\%$ ) im Vergleich zur Dampfdruckkurve von Wasser. <sup>[248-250]</sup>

Die erhaltenen Phasengrenzlinien zeigen alle das Verhalten des Typs I nach der Klassifizierung nach Van Konyenburg und Scott.<sup>[71]</sup> Für die Linien der wäßrigen binären Systeme mit

Methanol, 1,2-Ethandiol und Acetaldehyd ist praktisch kein Unterschied zur Dampfdruckkurve von Wasser feststellbar. Für Formaldehyd/Wasser- und 1,2-Propan-diol/Wasser-Gemische sind die Phasengrenzlinien zu etwas höheren Drücken verschoben.

Werden die nach den Messungen vorliegenden Flüssigkeiten (Verweilzeit in der Sichtzelle  $> 1$  h) auf ihre Bestandteile analysiert, so ist für die untersuchten Substanzen folgendes festzustellen: Methanol und Acetaldehyd sind bei den verwendeten Bedingungen stabil. Bei Messungen mit Methanol konnten in den nach den Versuchen vorliegenden Flüssigkeiten nur Spuren an Formaldehyd detektiert werden, bei Messungen mit Acetaldehyd traten keine Zersetzungsprodukte auf.<sup>[250]</sup> Bei 1,2-Ethandiol findet eine sehr geringe, bei 1,2-Propandiol eine etwas stärkere Dehydratisierung zu den jeweiligen Aldehyden statt. Dies wird auch durch andere Arbeiten bestätigt.<sup>[251]</sup> Formaldehyd reagiert nahezu quantitativ in einer Cannizzaro-Reaktion zu Methanol und Ameisensäure. Letztere ist instabil und zerfällt zu Wasser und CO bzw.  $H_2$  und  $CO_2$ .<sup>[100]</sup> Da als stabiles Produkt Methanol entsteht, ist es nicht überraschend, daß die Dichten der Formaldehyd/Wasser- und Methanol/Wasser-Gemische sehr ähnlich sind (s. Abb. 10-61).

Die Bestimmung der Dichten der untersuchten binären wäßrigen Systeme im überkritischen Gebiet zeigt, daß zum Teil Abweichungen von der Dichte des Wassers auftreten können (z. B. bei Methanol/Wasser). Bei einfachen Systemen (z. B. bei den Dehydratisierungen von 1,2-Propandiol und 1,2-Ethandiol) können die ermittelten Dichten zur genaueren Bestimmung von Verweilzeiten herangezogen werden. Bei komplexeren Reaktionssystemen, wie Partialoxidationen, bei denen eine Vielzahl von Stoffen entstehen können, bleibt nur die Verwendung der Dichtedaten von Wasser, solange keine direkte Meßmöglichkeit der Dichte bei überkritischen Reaktionsbedingungen existiert.

Die Phasengrenzlinien für Propylen/Wasser-Gemische wurden für Stoffmengenanteile an Propylen von 2, 5 und 10 % bestimmt (s. Abb. 10-63).

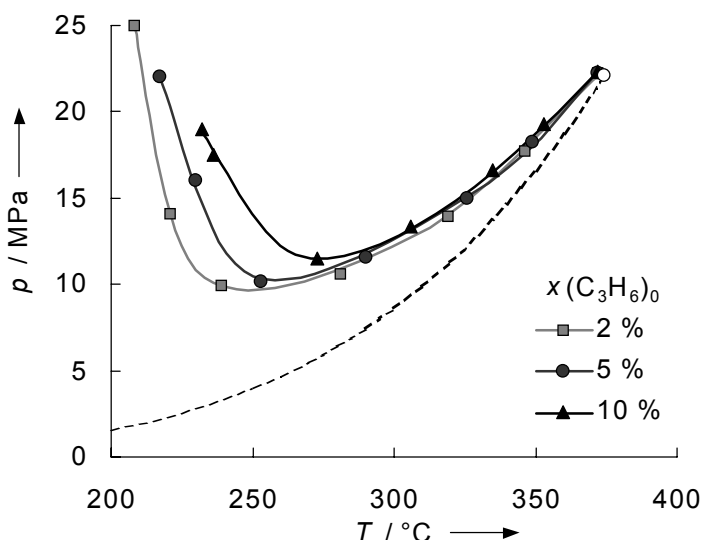


Abb. 10-63: Phasengrenzlinien zwischen dem zweiphasigen und flüssigen Gebiet (Siedelinien) für Propylen/Wasser-Gemische mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen von Propylen im Vergleich zur Dampfdruckkurve von Wasser (unterbrochen gezeichnete Kurve).<sup>[250]</sup>

Das System Propylen/Wasser zeigt das typische Verhalten eines Gas/Flüssigkeit-Gleichgewichtes und ist dem Typ III nach der Klassifizierung nach Van Konyenburg und Scott zuzuordnen.<sup>[71]</sup> Der Druck an den Phasengrenzlinien fällt mit steigender Temperatur, durchläuft ein Minimum und nimmt danach wieder zu. Mit steigendem Propylenanteil sind die Kurven zu höheren Temperaturen und Drücken verschoben. Die Phasengrenzlinien zeigen, daß bei den Partialoxidationen (s. Kap. 10.4.2 und 10.4.3) mit einem einphasigen homogenen Zustand auch bei unterkritischen Temperaturen  $\geq 300\text{ }^\circ\text{C}$  zu rechnen ist.

## 11 Ausblick

Die Untersuchungen mit der selbstkonstruierten Hochdruckanlage haben gezeigt, daß Partialoxidationen in überkritischem Wasser mit und ohne Heterogenkatalysatoren durchführbar sind. Die Anlage gestattet Parametervariationen bis 500 °C, 40 MPa und Feedmassenströmen bis etwa 200 g min<sup>-1</sup> (12 kg h<sup>-1</sup>) bzw. Verweilzeiten von ca. 0,5 bis 60 s. Sie ist universell für Reaktionen in überkritischen Wasser einsetzbar und zur Förderung und Komprimierung von Flüssigkeiten, Gasen sowie Flüssiggasen geeignet. Darüber hinaus ist sie auch für Reaktionen in anderen überkritischen Medien verwendbar.<sup>[252]</sup>

Bei der Partialoxidation von **Methanol** in überkritischen Wasser wurde neben Formaldehyd, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> auch 1,2-Ethandiol gefunden, das bislang nicht als Produkt bei dieser Reaktion in der Literatur beschrieben ist. In diesem Zusammenhang wäre die Untersuchung der Reaktion von äquimolaren Mengen an Formaldehyd und Methanol in überkritischem Wasser ohne Zusatz von Sauerstoff interessant, um einen weiteren Einblick in den Reaktionsmechanismus der Bildung von 1,2-Ethandiol zu erlangen.

**Methan** ist als symmetrisches Molekül schwieriger zu aktivieren als Methanol und Propylen. In zukünftigen Versuchen sollte der Einfluß, den geringe Mengen an Ethan auf die Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser ausüben, untersucht werden. Ethan bildet leichter Radikale und könnte so die Reaktion des schwerer zu aktivierenden Methans begünstigen. Entsprechende heterogen katalysierte Reaktionen in der Gasphase führten bei Umsätzen von 4 bis 8 % zu Methanolsekktivitäten von 83 bis 96 %.<sup>[253]</sup> Es könnte auch Erdgas, in dem Ethan zu ca. 3,5 % enthalten ist, als Edukt verwendet werden.<sup>[123]</sup> Auch sollten Versuche mit höherem Stoffmengenanteil an Methan (> 2 %) bis an die Grenze der Flammenbildung durchgeführt werden (ein höherer Stoffmengenanteil führt, wie gezeigt wurde, zur selektiveren Bildung von Methanol).

Aufgrund der hohen Reaktivität von **Propylen** (C<sub>3</sub>-Baustein mit einer Doppelbindung und drei aciden Wasserstoffatomen) wird eine Vielzahl an Produkten bei der Umsetzung mit molekularem Sauerstoff in überkritischen Wasser gebildet. Die Selektivität zum gewünschten Zielprodukt 1,2-Propandiol ist bei der niedrigsten verwendeten Temperatur von 300 °C am größten. Es ist zu erwarten, daß sich die Selektivität bei einer noch niedrigeren Reaktionstemperatur weiter steigern läßt. Dies ist vergleichsweise bei der heterogen katalysierten



Gasphasenreaktion von Ethylen zu Ethylenoxid nachgewiesen worden.<sup>[254]</sup> Auch die Partialoxidation von überkritischem Propylen ( $T_k = 91,8\text{ °C}$ ,  $p_k = 4,6\text{ MPa}$ ) ohne Wasserzusatz scheint vielversprechend zur selektiven Herstellung von Propylenoxid zu sein.<sup>[252, 255]</sup> Darüber hinaus wäre die Partialoxidation von Ethylen, Styrol, Norbonen, 3,3-Dimethyl-1-buten in überkritischem Wasser interessant, weil diese Stoffe keinen  $\gamma$ -Wasserstoff enthalten.<sup>[256]</sup>

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reaktorwand als heterogen katalytisch aktiv anzusehen ist. Diesbezüglich sollten die einzelnen Bestandteile der verwendeten Nickelbasislegierung Inconel 625<sup>®</sup> (Nickel, Chrom, Molybdän, Niob und Eisen) für Partialoxidationen in überkritischem Wasser getestet werden.<sup>[123, 234]</sup> Silber hat als Katalysator in überkritischen Wasser eine ausreichende Korrosionsstabilität gezeigt und sollte für weitere Partialoxidationen anderer Substanzen getestet werden.

Um die Strömung im Treibstrahlkreislaufreaktor weniger zu beeinträchtigen, können Katalysatoren in Blechform auch als „Auskleidung der Reaktorwand“ eingebracht werden. Hierdurch läßt sich auch die überlagerte katalytische Wirkung des Reaktormaterials verringern, so daß die erhaltenen Ergebnisse gezielter auf den Einfluß des verwendeten Katalysators zurückzuführen sind. Die Suche nach weiteren korrosionsbeständigen Katalysatormaterialien stellt eine wichtige Forschungsaufgabe dar.

## 12 Literatur

- [1] V. Krukonis, G. Brunner, M. Perrut in *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, Vol. 1* (Strasbourg, Frankreich), **1994**, S. 1-22.
- [2] P. G. Debenedetti, *AIChE J.* **1990**, *36*, 1289-1298.
- [3] W. Schilling, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 631-636.
- [4] T. Hirth, E. U. Franck, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 1355-1358.
- [5] M. Klose, J. I. Naberuchin, *Wasser - Struktur und Dynamik*, 1. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin, **1986**.
- [6] H. Weingärtner, E. U. Franck, G. Wiegand, N. Dahmen, G. Schwedt, F. H. Frimmel, B. C. Gordalla, K. Johannsen, R. S. Summers, W. Höll, M. Jekel, R. Gimbel, R. Rautenbach, W. H. Glaze in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A28* (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins), 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**.
- [7] H. Ohtaki, T. Radnai, T. Yamaguchi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 41-51.
- [8] A. Krämer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [9] I. Lappas, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [10] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4. Aufl., McGraw-Hill Book Company, New York, **1984**, S. 126-147.
- [11] Forschungsverbund Überkritische Fluide, TH Darmstadt, **1996**, S. 1-18.
- [12] L. Li, P. Chen, E. F. Gloyna, *AIChE J.* **1991**, *37*, 1687-1697.
- [13] G. Baumann, et al., Verfahrensberichte zur Abwasserbehandlung, *Verband der chemischen Industrie e. V.* **1994**, *6. Bericht*, 1-32.
- [14] E. F. Gloyna, L. Li, *Environ. Prog.* **1995**, *14*, 182-192.
- [15] Z. Y. Ding, M. A. Frisch, L. Li, E. F. Gloyna, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3257-3279.
- [16] „Supercritical Water Oxidation Technology“: J. W. Tester, H. R. Holgate, F. J. Armellini, P. A. Webley, W. R. Killilea, G. T. Hong, H. E. Barner, *ACS Monogr.*, 1. Aufl., **1991**, 35-76.
- [17] M. Modell, *Chem. Phys. Proc. Combust.* **1989**, E1-E7.
- [18] H. E. Barner, C. Y. Huang, T. Johnston, G. Jacobs, M. A. Martch, W. R. Killilea, *J. Hazard. Mater.* **1992**, *31*, 1-17.
- [19] E. F. Gloyna, L. Li, R. N. McBrayer, *Wat. Sci. Tech.* **1994**, *30*, 1-10.
- [20] S. Jähnke, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [21] M. Poliakoff, S. M. Howdle in *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Supercritical Fluids*, (Strasbourg, Frankreich), *1994*, S. 81-92.
- [22] B. Subramaniam, M. A. McHugh, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, *25*, 1-12.
- [23] B. C. Wu, M. T. Klein, S. I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 822-828.
- [24] R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, *Chem. Eng. News* **1991**, *69*, 26-39.
- [25] H. H. Yang, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 2009-2014.
- [26] M. L. Japas, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1268-1275.
- [27] L. T. Boock, C. LaMarca, M. T. Klein, *Endeavour* **1993**, *17*, 180-185.
- [28] M. B. Korzenski, J. W. Kolis, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5611-5614.

- [29] H. Borwick, O. Walter, E. Dinjus, J. Rebizant, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 121-127.
- [30] M. J. Antal Jr., W. S. L. Mok, *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 91-109.
- [31] „Supercritical Fluids“: M. J. Antal, A. Brittain, C. DeAlmeida, S. Ramayya, J. C. Roy, *ACS Symp. Ser.* **1987**, 329, 77-86.
- [32] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, *AIChE J.* **1995**, 41, 1723-1778.
- [33] T. D. Thornton, P. E. Savage, *AIChE J.* **1992**, 38, 321-327.
- [34] S. H. Townsend, M. A. Abraham, G. L. Huppert, M. T. Klein, S. C. Paspek, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 143-149.
- [35] G. L. Huppert, B. C. Wu, S. H. Townsend, M. T. Klein, S. C. Paspek, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 161-165.
- [36] J. M. L. Penninger, *Fuel* **1988**, 67, 490-496.
- [37] T. J. Houser, C.-C. Tsao, J. E. Dyla, M. K. Van Atten, M. E. McCarville, *Fuel* **1989**, 68, 323-327.
- [38] M. A. Abraham, M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, 24, 300-306.
- [39] R. Narayan, M. J. Antal Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1927-1931.
- [40] H. Tiltscher, H. Hofmann, *Chem. Eng. Sci.* **1987**, 42, 959-977.
- [41] R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, *Chem. Eng. News* **1991**, 69, 26-39.
- [42] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**.
- [43] P. G. Debenedetti, *Chem. Eng. Sci.* **1987**, 42, 2203-2212.
- [44] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3. Aufl., Harper & Row, New York, **1987**.
- [45] H. D. Cochran, P. T. Cummings, S. Karaboni, *Fluid Phase Equilib.* **1992**, 71, 1-16.
- [46] A. A. Chialvo, P. G. Debenedetti, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1391-1397.
- [47] I. B. Petsche, P. G. Debenedetti, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 386-399.
- [48] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1976**.
- [49] E. E. Brock, P. E. Savage, *AIChE J.* **1995**, 41, 1874-1888.
- [50] K. Tödheide in *Water - a Comprehensive Treatise*, Vol. 1 (Hrsg.: F. Franks), 1. Aufl., Plenum, New York, **1972**.
- [51] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Wasserdampf Tafeln*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **1988**.
- [52] E. U. Franck, *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge* **1956**, 8, 107-126.
- [53] E. U. Franck, *Pure Appl. Chem.* **1970**, 24, 13-30.
- [54] E. U. Franck, *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, 19, 225-242.
- [55] K. Heger, M. Uematsu, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, 84, 758-762.
- [56] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Wasserdampf Tafeln*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **1988**.
- [57] D. Kodra, V. Balakotaiah, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 575-580.
- [58] M. H. Rice, J. M. Walsh, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 824-830.
- [59] W. L. Marshall, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, 10, 295-304.
- [60] K. Tödheide, *Naturwissenschaften* **1970**, 57, 72-82.
- [61] W. Holzappel, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, 70, 1105-1112.
- [62] P. E. Savage in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Vol. 3. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1997**, S. 1339-1347.

- [63] X. Xu, C., De Almeida, M. J. Antal Jr., *J. Supercrit. Fluids* **1990**, 3, 228-232.
- [64] J. V. Sengers, J. T. R. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, 15, 1291-1314.
- [65] E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 820-825.
- [66] K. H. Dudziak, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, 70, 1120-1128.
- [67] T. D. Thornton, P. E. Savage, *J. Supercrit. Fluids* **1990**, 3, 240-248.
- [68] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Wasserdampf Tafeln*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **1988**.
- [69] W. Wagner, A. Kruse, *Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1998**.
- [70] „Gas Extraction“: G. Brunner, *Top. Phys. Chem.* **1994**, 4.
- [71] P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1980**, 298, 495-540.
- [72] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten*, 1. Aufl., Vieweg, Braunschweig, **1994**.
- [73] R. J. Sadus, *AIChE J.* **1994**, 40, 1376-1403.
- [74] M. Neichel, E. U. Franck, *J. Supercrit. Fluids* **1996**, 9, 69-74.
- [75] E. Brunner, *J. Chem. Thermodyn.* **1990**, 22, 335-353.
- [76] B. Carrier, M. Rogalski, A. Peneloux, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 1714-1721.
- [77] R. J. Sadus, *High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures*, 1. Aufl., Elsevier, New York, **1992**.
- [78] G. M. Schneider, *Fluid Phase Equilib.* **1983**, 10, 141-157.
- [79] V. M. Shmonov, R. J. Sadus, E. U. Franck, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9054-9059.
- [80] A. Danneil, K. Tödheide, E. U. Franck, *Chem. Ing. Tech.* **1967**, 39, 816-822.
- [81] C. P. Hicks, Young, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 119-175.
- [82] S. Saim, B. Subramaniam, *Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Kansas*, S. 1837-1841.
- [83] M. Jakubith, *Chemische Verfahrenstechnik*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**.
- [84] A. Wohl, *Z. Phys. Chem.* **1921**, 99, 234-241.
- [85] S. F. Rice, T. B. Hunter, A. C. Ryden, R. G. Hanush, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2161-2171.
- [86] „Supercritical Fluid Science and Technology“: P. A. Webley, J. W. Tester, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 406, 259-275.
- [87] M. K. Alkam, V. M. Pai, P. B. Butler, W. J. Pitz, *Combustion and Flame* **1996**, 106, 110-130.
- [88] P. Kripylo, G. Landschütz, W. Pritzkow, *Aufgaben zur Technischen Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1978**.
- [89] E. E. Brock, Y. Oshima, S. E. Savage, J. R. Barker, *J. Phys. Chem* **1996**, 100, 15834-15842.
- [90] E. E. Brock, S. E. Savage, J. R. Barker, *Chem. Eng. Sci.* **1998**, 53, 857-867.
- [91] J. W. Tester, P. A. Webley, H. R. Holgate, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 236-239.
- [92] N. V. K. Aki, M. A. Abraham, *J. Supercrit. Fluids* **1994**, 7, 259-263.
- [93] J. H. Lee, N. R. Foster, *J. Supercrit. Fluids* **1996**, 9, 99-105.
- [94] P. E. Savage, J. Yu, N. Stylski, E. E. Brock, *J. Supercrit. Fluids* **1998**, 12, 141-153.
- [95] C. N. Dixon, M. A. Abraham, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 269-273.
- [96] P. E. Savage, R. Li, J. T. Santini Jr., *J. Supercrit. Fluids* **1994**, 7, 135-144.
- [97] R. R. Steeper, S. F. Rice, I. M. Kennedy, J. D. Aiken, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 184-189.

- [98] T. Hirth, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1091-1098.
- [99] P. A. Webley, J. W. Tester, *Energy & Fuels* **1991**, 5, 411-419.
- [100] P. Krammer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1998**.
- [101] A. M. Gaffney, J. A. Sofranko, *Symposium on Catalytic Selective Oxidation Am. Chem. Soc.* **1992**.
- [102] K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technologie Bd. 3*, 3. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, **1971**, S. 349 ff.
- [103] Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1995**.
- [104] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1990**.
- [105] *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2051-2103.
- [106] J. C. Wu, P. Harriott, *J. Catal.* **1975**, 39, 395-402.
- [107] E. Shustorovich, R. C. Baetzold, *Science* **1985**, 227, 876-881.
- [108] K. Yokota, K. Fujimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 95-100.
- [109] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering, an Introduction to the Design of Chemical Reactors*, 1. Aufl., John Wiley and Sons, New York, **1962**.
- [110] Figueiredo, *Progress in Catalyst Deactivation*, 1. Aufl., Nijhoff, Den Haag, **1982**.
- [111] H. Knözinger, *Adv. Catal.* **1976**, 25, 184-271.
- [112] M. Shelef, K. Otto, N. C. Otto, *Adv. Catal.* **1978**, 27, 311-365.
- [113] *Chem. Tech. (Heidelberg)* **1980**, 9, 63-65.
- [114] G. Reuss, W. Disteldorf, O. Grundler, A. Hilt in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Bd. A11. (Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, B. Elvers, J. F. Rounsaville, G. Schulz), 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 619-651.
- [115] K. Weissmermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**.
- [116] S. K. Ghosh, D. N. Ghosh, *Chem. Ind. Develop.* **1973**, 7, 15-18,
- [117] H. Hausdörfer in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie Bd. 7*. (Hrsg.: W. Foerst), 3. Aufl., Urban & Schwarzenberg, München, **1956**, S. 656-672.
- [118] E. Jones, G. G. Fowle, *J. Appl. Chem.* **1953**, 3, 206-213.
- [119] L. E. Aneke, J. J. J. den Ridder, P. J. van den Berg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1981**, 100, 236-240.
- [120] S. Su, P. Zaza, A. Renken, *Chem. Eng. Technol.* **1994**, 17, 34-40.
- [121] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1980**.
- [122] R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löffler, P. R. Wentreck, G. Voss, T. Masuda, *Science* **1993**, 259, 340-343.
- [123] H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 235-244.
- [124] R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 9*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1994**.
- [125] F. M. Leibsle, S. M. Francis, R. Davis, N. Xiang, S. Haq, M. Bowker, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 2569-2572.
- [126] J. K. Plischke, A. J. Benesi, M. A. Vannice, *J. Catal.* **1992**, 138, 223-239.
- [127] X. Bao, B. Pettinger, G. Ertl, R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 322-325.
- [128] J. Deng, X. Xu, J. Wang, Y. Liao, B. Hong, *Catal. Lett.* **1995**, 32, 159-170.

- [129] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, Y. Uchida, G. Lehmppfuhl, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1995**, 32, 171-183.
- [130] G. J. Millar, J. B. Metson, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 4149-4159.
- [131] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1993**, 22, 215-225.
- [132] H. Schubert, U. Tegtmeier, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1994**, 28, 383-395.
- [133] J. Deng, X. Xu, J. Wang, Y. Liao, B. Hong, *Catal. Lett.* **1995**, 32, 159-170.
- [134] K. Wu, D. Wang, X. Wei, Y. Cao, X. Guo, *Surf. Sci.* **1994**, 304, L475-L480.
- [135] I. E. Wachs, R. J. Madix, *J. Catal.* **1978**, 53, 208-227.
- [136] W. Eichenauer, G. Müller, *Z. Metallkd.* **1962**, 53, 321-324(700).
- [137] R. A. van Santen in *World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry Vol. 5* (Hrsg.: S. H. Lin), 1. Aufl., World Scientific, Singapore, **1991**.
- [138] C. Rehren, M. Muhler, X. Bao, R. Schlögl, G. Ertl, *Z. Phys. Chem.* **1991**, 174, 11-52.
- [139] M. Bowker, M. A. Barteau, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **1980**, 92, 528-548.
- [140] R. J. Madix in *Springer Series in Surface Sciences Vol. 34* (Hrsg.: G. Ertl, R. Gomer, D. L. Mills), 1. Aufl., Springer, Berlin, **1994**.
- [141] X. Bao, J. V. Barth, G. Lehmppfuhl, R. Schuster, R. Schlögl, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1993**, 284, 14-22.
- [142] D. Herein, A. Nagy, H. Schubert, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *Z. Phys. Chem.* **1996**, 197, 67-96.
- [143] H. Schubert, U. Tegtmeier, D. Herein, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1995**, 33, 305-319.
- [144] A. W. Czanderna, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 2765-2772.
- [145] P. A. Kilty, N. C. Rol, W. M. H. Sachtler, *Catal. Proc. Int. Congr. 5th* **1973**, 2, 929-943.
- [146] G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta, E. Ferroni, *Surf. Sci.* **1974**, 43, 230-256.
- [147] P. A. Kilty, W. M. H. Sachtler, *Cat. Rev.-Sci. Eng.* **1974**, 10, 1-16.
- [148] X. E. Verykios, F. P. Stein, R. W. Coughlin, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, 22, 197-234.
- [149] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1993**.
- [150] R. J. Ekern, A. W. Czanderna, *J. Catal.* **1977**, 46, 109-119.
- [151] Y. L. Sandler, D. D. Durigon, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 4201-4207.
- [152] A. A. Plakidkin, L. N. Kurina, *Zh. Fiz. Khim.* **1980**, 54, 970-972.
- [153] C. Backx, C. P. M. de Groot, P. Biloen, W. M. H. Sachtler, *Surf. Sci.* **1983**, 128, 81-103.
- [154] R. B. Clarkson, A. C. Cirillo Jr., *J. Catal.* **1974**, 33, 392-401.
- [155] A. W. Czanderna, S. C. Chen, J. R. Biegen, *J. Catal.* **1974**, 33, 163-168.
- [156] A. F. Benton, L. C. Drake, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 255-263.
- [157] A. A. Sakharov, A. N. Pestryakov, N. V. Sakharova, L. N. Kurina, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* **1990**, 63, 1852-1854.
- [158] X. Bao, J. Deng, R. Zhai, D. Wang, X. Guo, *Catal. Lett.* **1990**, 4, 25-36.
- [159] X. Bao, J. Deng, *J. Catal.* **1986**, 99, 391-399.
- [160] K. Bange, T. E. Madey, J. K. Sass, *Surf. Sci.* **1985**, 152/153, 550-558.

- [161] E. M. Stuve, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **1981**, *111*, 11-25.
- [162] S. J. Atkinson, C. R. Brundle, M. W. Roberts, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1974**, *58*, 62-79.
- [163] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1993**.
- [164] R. Zhang, A. Ludviksson, C. T. Campbell, *Catal. Lett.* **1994**, *25*, 277-292.
- [165] W. S. Sim, P. Gardner, D. A. King, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16002-16010.
- [166] J. N. Russell Jr., S. M. Gates, J. T. Yates Jr., *Surf. Sci.* **1985**, *163*, 516-540.
- [167] E. Santacesaria, *Catal. Today*, **1999**, *52*, 113-123.
- [168] D. A. Robb, P. Harriott, *J. Catal.* **1974**, *35*, 176-183.
- [169] „Formaldehyde“: J. F. Walker, *ACS Monogr.*, 3. Aufl., **1964**.
- [170] D. O. Hayward, B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, 2. Aufl., Butterworth, London, **1964**.
- [171] E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Catal.* **1988**, *112*, 80-92.
- [172] H.-J. Bittrich, *Leitfaden der chemischen Kinetik*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1973**.
- [173] J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *56*, 39-46.
- [174] V. W. Weekman, W. H. Manogue, *Chem. Eng. Prog.* **1971**, *67*, 98-99.
- [175] J. A. Richardson, H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1978**, *17*, 287-296.
- [176] V. W. Weekman Jr., *AIChE J.* **1974**, *20*, 833-840.
- [177] L. M. Akella, H. H. Lee, *J. Catal.* **1984**, *86*, 465-472.
- [178] J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem.* **1966**, *58*, 40-53.
- [179] J. Hagen, *Chemische Reaktionstechnik*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [180] U. Hornung, A. Hornung, H. Bockhorn, *Chem. Ing. Tech.* **1998**, *70*, 145-148.
- [181] G. Reisener, M. Schreier, B. Hesselbarth, R. Adler, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, *71*, 974.
- [182] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 1. Aufl. John Wiley & Sons, New York, **1962**.
- [183] E. Wicke, *Z. Elektrochemie* **1953**, *57*, 460-470.
- [184] O. Schermuly, G. Luft, *Ger. Chem. Eng.* **1978**, *1*, 222-225.
- [185] E. Just, J. Wermann, *Chem. Techn.* **1968**, *20*, 449-459.
- [186] H. Sommers, *Chem. Ing. Tech.* **1971**, *43*, 1176-1183.
- [187] H. Blenke, K. Bohner, S. Schuster, *Chem. Ing. Tech.* **1965**, *37*, 289-294.
- [188] C. Kaul, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1995**.
- [189] H. Blenke, K. Bohner, W. Hirner, *Verfahrenstechnik* **1969**, *3*, 444-452.
- [190] S. N. V. K. Aki, Z.-Y. Ding, M. A. Abraham, *AIChE J.* **1996**, *42*, 1995-2004.
- [191] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **1989**.
- [192] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [193] T. Hirth, persönliche Mitteilung, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Pfinztal/Berghausen, **1999**.
- [194] G. Naue, *Technische Strömungsmechanik II*, 3. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, **1990**.

- [195] H. Blenke, K. Bohner, W. Hirner, *Chem. Ing. Tech.* **1970**, 42, 479-480.
- [196] S. Ergun, *Chem. Eng. Prog.* **1952**, 48, 89-94.
- [197] J. A. Tallmadge, *AIChE J.* **1970**, 16, 1092-1093.
- [198] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Wasserdampf Tafeln*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **1988**.
- [199] P. L. Metcalf, P. Harriott, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **1972**, 11, 478-484.
- [200] P. Zehner, *Flüssigkeits-Feststoffströmungen in verfahrenstechnischen Apparaten*, 1. Aufl., BASF AG, Ludwigshafen, **1986**.
- [201] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [202] E. Brunner, *J. Chem. Thermodyn.* **1990**, 22, 335-353.
- [203] U. K. Deiters, G. M. Schneider, *Fluid Phase Equilib.* **1986**, 29, 145-160.
- [204] M. L. Japas, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1268.
- [205] W. David, B. Kusserow, *GC-Tips Problemlösungen rund um den Gaschromatographen*, 1. Aufl., Hoppenstedt, Darmstadt, **1999**.
- [206] D. R. Deans, *J. Chromatogr.* **1984**, 289, 43-51.
- [207] W. David, *LABO* **1994**, 7-8, 62-68.
- [208] T. Richter, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1998**.
- [209] T. Nash, *Biochem. J.* **1953**, 55, 416-421.
- [210] T. J. Houser, D. M. Tiffany, Z. Li, M. E. McCarville, M. E. Houghton, *Fuel* **1986**, 65, 827-832.
- [211] L. Lefferts, J. G. van Ommen, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* **1986**, 23, 385-402.
- [212] A. Terlecki-Baricevic, B. Grbic, D. Jovanovic, *Glas. Hem. Drus. Beograd* **1984**, 48, 469-476.
- [213] M. L. Kaliya, S. M. Brailovskii, O. N. Temkin, V. I. Moskovko, *Kinet. Katal.* **1979**, 20, 798-801.
- [214] V. I. Atroshchenko, I. P. Kushnarenko, *Int. Chem. Eng.* **1964**, 4, 581-585.
- [215] H.-J. Bittrich, *Leitfaden der chemischen Kinetik*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1973**.
- [216] R. Steiner, G. Luft, *Chem. Eng. Sci.* **1967**, 22, 119-126.
- [217] C. Kaul, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1995**.
- [218] C. Kaul, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [219] E. Alter, L. Bruns, W. Voltrecht (EC Erdölchemie GmbH), EP 0038446B1, **1981**.
- [220] R. R. Steeper, *Sandia Report* **1996**, 1-159.
- [221] R. R. Steeper, S. F. Rice, M. S. Brown, S. C. Johnston, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 262-268.
- [222] G. Anitescu, Z. Zhang, L. L. Tavlarides, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2231-2237.
- [223] P. A. Webley, J. W. Tester, H. R. Holgate, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1745-1754.
- [224] S. Weller, *AIChE J.* **1956**, 2, 59-62.
- [225] M. Uematsu, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1980**, 9, 1291-1306.
- [226] „Ten Guidelines for Catalyst Testing“: F. M. Dautzenberg, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 411, 99-119.
- [227] T. Ito, J. X. Wang, C. H. Liu, J. H. Lundsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5062-5068.
- [228] R. P. H. Gasser, *An introduction to chemisorption and catalysis by metals*, 1. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1985**.



- [229] S. Carra, P. Forzatti, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1977**, *15*, 1-52.
- [230] D. W. Rytz, A. Baiker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2287-2292.
- [231] J.-W. Chun, R. G. Anthony, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 259-263.
- [232] J. C. Mackie, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1991**, *33*, 169-240.
- [233] J. A. Labinger, *Fuel. Process. Technol.* **1995**, *42*, 325-338.
- [234] A. B. Anderson, J. J. Maloney, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 809-812.
- [235] R. Pitchai, K. Klier, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1986**, *28*, 13-88.
- [236] W. Henk, persönliche Mitteilung, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [237] G. Schön, N. Nabert, *Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe*, 1. Aufl., Deutscher Eichverlag, Braunschweig, **1970**.
- [238] M. Akimoto, K. Ichikawa, E. Echigoya, *J. Catal.* **1982**, *76*, 333-344.
- [239] I. L. C. Freriks, R. Bouwman, P. V. Geenen, *J. Catal.* **1980**, *65*, 311-317.
- [240] W. M. H. Sachtler, *Cat. Rev.* **1970**, *4*, 27-52.
- [241] N. W. Cant, W. K. Hall, *J. Catal.* **1978**, *52*, 81-94.
- [242] S. R. Bare, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 2336-2341.
- [243] J. L. Solomon, R. J. Madix, J. Stöhr, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8379-8382.
- [244] L. M. Kaliberdo, A. S. Vaabel, G. G. Zhukova, P. R. Kuvakina, N. I. Popova, *Kinet. Katal.* **1967**, *8*, 463-465.
- [245] I. L. C. Freriks, R. Bouwman, P. V. Geenen, *J. Catal.* **1980**, *65*, 311-317.
- [246] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1987**.
- [247] M. Wolf, Hauptvertiefungsprotokoll, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [248] E. Terboven, Hauptvertiefungsprotokoll, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [249] J. Ott, Hauptvertiefungsprotokoll, Technische Universität Darmstadt, **1998**.
- [250] R. Loschek, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [251] M. Jung, persönliche Mitteilung, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [252] J. Ott, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [253] N. R. Hunter, H. D. Gesser, L. A. Morton, P. S. Yarlagadda, D. P. C. Fung, *Appl. Catal.* **1990**, *57*, 45-54.
- [254] C. Backx, C. P. M. de Groot, P. Biloen, *Surf. Sci.* **1981**, *104*, 300-317.
- [255] W. Müller-Markgraf (Linde AG), DE 19529679A1, **1997**.
- [256] J. T. Roberts, R. J. Madix, W. W. Crew, *J. Catal.* **1993**, *141*, 300-307.

Dirk Bröll  
Königsberger Straße 11  
63225 Langen

Darmstadt, den 11.12.2000

### **Lebenslauf**

Geburtstag, -ort: 19.05.1972 in Darmstadt

Familienstand: ledig

#### **Schul Ausbildung:**

1978 bis 1984	Albert-Schweitzer-Schule, Grundschule in Langen
1982 bis 1984	Albert-Einstein-Schule, Förderstufe in Langen
1984 bis 1991	Dreieichschule, Gymnasium in Langen
06.1991	Abitur (Leistungsfächer: Chemie und Physik)

#### **Studienausbildung:**

10.1991 bis 09.2000	Studium der Chemie an der TH/TU Darmstadt
09.1993	Diplom-Vorprüfung
07.1996	Diplomprüfung
10.1996	Beginn der Doktorarbeit

#### **Bisherige Tätigkeiten:**

10.96 bis 03.97	studentische Hilfskraft am Institut für Chemische Technologie der TH Darmstadt bei Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
04.97 bis 08.00	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Technologie der TU Darmstadt bei Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Unterschrift

Dirk Bröll  
Königsberger Straße 11  
63225 Langen

Darmstadt, den 11.12.2000

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Unterschrift

Dirk Bröll  
Königsberger Straße 11  
63225 Langen

Darmstadt, den 11.12.2000

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Unterschrift